Проф. А. Голлеманъ.

УЧЕБНИКЪ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВЪ.

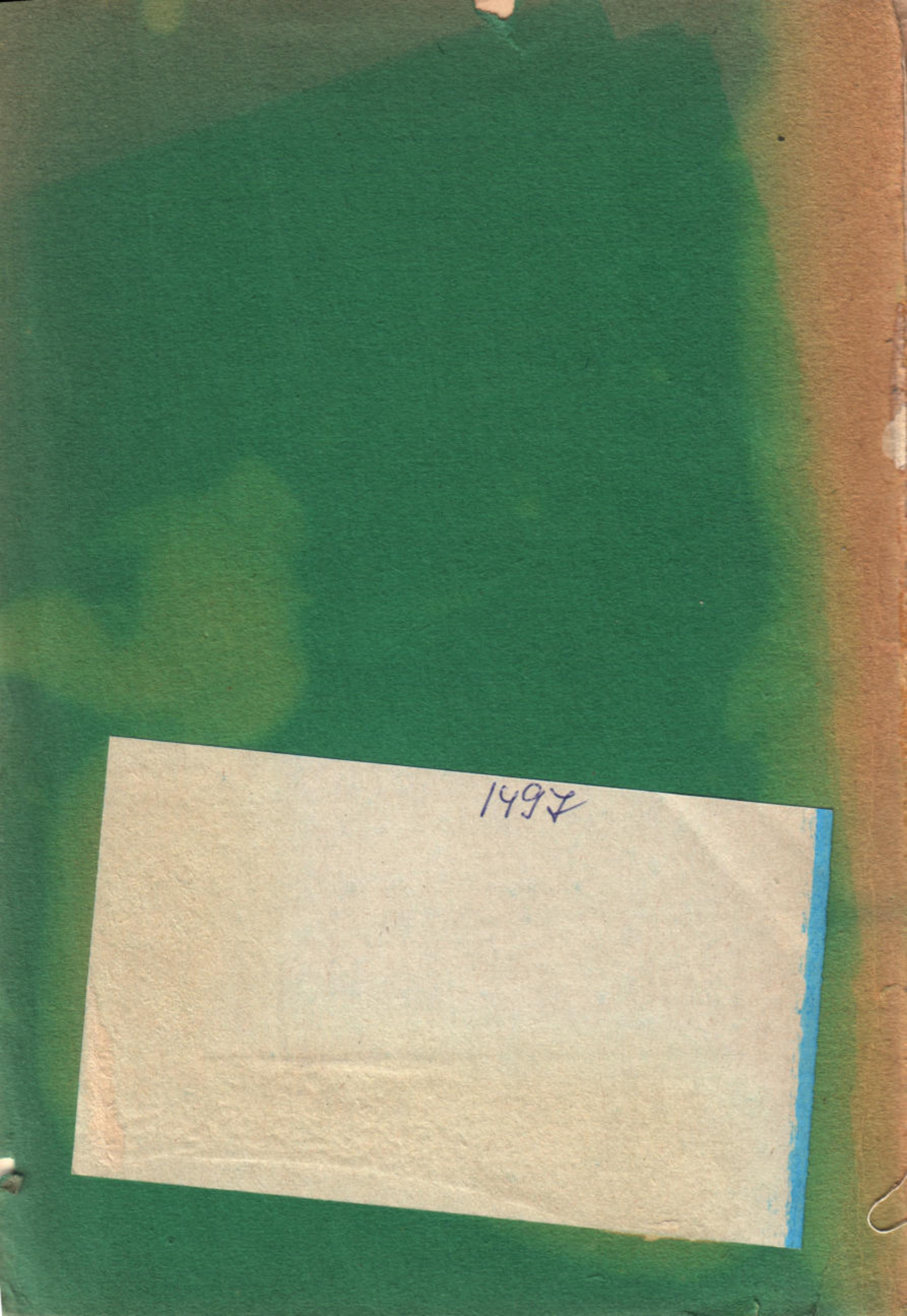
Авторизованный переводъ съ 6-го нѣм. изд. Л. В. Николаева,

подъ редакціей проф. М. М. Тихвинскаго.

Съ 85 рисунками въ текстѣ.



Изданіе „Сотрудника", Кіевъ.
1909.


1497

Autorisierte Auflage.

Проф. А. Голлеманъ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.



LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR STUDIERENDE

AN UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN

VON

Dr. A. F. HOLLEMAN,
O. Professor der Chemie an der Universität Amsterdam.

SECHSTE, VERBESSERTE AUFLAGE.

Mit zahlreichen Abbildungen.

LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1908

Проф. А. Голлеманъ.

УЧЕБНИКЪ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВЪ.

Авторизированный переводъ съ 6-го нѣм. изд. **Л. В. Николаева.**

подъ редакціей проф. М. М. Тихвинскаго.



Съ 85 рисунками въ текстѣ.



Изданіе „Сотрудника". Кіевъ
1909.

1-ое	нѣмецк.	изд.	вышло	въ 1898	году.
2-ое	„	„	„	1902	„
3-ье	„	„	„	1904	„
4-ое	„	„	„	1905	„
5-ое	„	„	„	1906	„
-ое	„	„	„	1908	„

КІЕВЪ,
Типографія Горбунова, Крещатикъ 38.
1909

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Первая часть.

Жирныя соединенія.

Вторая часть.

Ароматическія соединенія.

Тѣла съ замкнутой цѣпью атомовъ.

Гетероциклическія соединенія.

Введенie.

1. Органической химiей называется химiя углеродистыхъ соединенiй. Въ настоящее время употребленiе слова „органическiй" не соотвѣтствуетъ уже состоянiю нашихъ знанiй. Это словоупотребленiе ведетъ свое начало отъ того времени—начала девятнадцатаго столѣтiя—когда полагали, что химическiя соединенiя, получающiяся въ организмѣ животныхъ и растенiй, могутъ образоваться только подъ дѣйствiемъ особой загадочной силы, жизненной силы. Безуспѣшность попытокъ получить искусственнымъ путемъ такiя „органическiя" соединенiя привела къ представленiю, въ справедливости котораго почти до 1840 года вообще были убѣждены настолько, что, напримѣръ, еще Берцелiусъ полагалъ, что существуетъ очень слабая надежда опредѣлить причины, благодаря которымъ вещества въ живыхъ организмахъ подчиняются, повидимому, другимъ законамъ, чѣмъ въ неодушевленной природѣ. Въ то время органическая химiя ограничивалась работами надъ соединенiями, встрѣчающимися въ тѣлахъ животныхъ и растенiй, и надъ тѣми болѣе или менѣе сложными продуктами распада, которые могли быть получены изъ этихъ соединенiй при помощи разнообразныхъ вспомогательныхъ средствъ. Между ними были и такiя, которыя не встрѣчаются въ неодушевленной природѣ; все же получить сложное тѣло изъ его продуктовъ распада или получить органическое соединенiе помимо организма искусственнымъ путемъ (синтетически) считалось невозможнымъ.

Вёлеръ уже въ 1828 году получилъ изъ неорганическаго органическое соединенiе, мочевину, представляющую собою продуктъ естественнаго обмѣна веществъ въ организмѣ животныхъ. Но этому открытiю придавали мало значенiя, такъ какъ полагали, что мочевина стоитъ какъ разъ на границѣ между органическими и неорганическими соединенiями. И дѣйствительно, синтезъ мочевины долгое время оставался единственнымъ хорошо извѣстнымъ примѣромъ этого рода. Только въ срединѣ девятнадцатаго столѣтiя участились такiя наблюденiя. Синтезъ уксусной кислоты Кольбе, а также синтезъ многихъ другихъ веществъ, напр.,

полученіе жировъ Бертло, укрѣпляли постепенно складывавшееся воззрѣніе, что въ одушевленной и неодушевленной природѣ дѣйствуютъ одинаковые законы.

Хотя этими синтезами устранялось установившееся раньше принципіальное различіе между органической и неорганической химіей, но старое обозначеніе осталось. Наблюденіе, что почти всѣ соединенія, получающіяся въ животномъ или растительномъ организмѣ, содержатъ углеродъ, повело къ тому, что подъ органической химіей стали понимать химію углеродистыхъ соединеній.

Вслѣдствіе безчисленныхъ открытій, сдѣланныхъ въ Германіи главнымъ образомъ Либихомъ, Вёлеромъ и ихъ учениками, а во Франціи —Дюма, Лораномъ и Жераромъ, органическая химія постепенно пріобрѣла совершенно новую форму. Прежнее распредѣленіе соединеній по группамъ родственнаго происхожденія (химія растеній, химія животныхъ) или по группамъ соединеній, имѣющихъ отдѣльныя общія свойства (напр., растительныя кислоты, растительныя основанія, индифферентныя растительныя вещества), пало и было замѣнено другимъ, болѣе раціональнымъ распредѣленіемъ, постепенно развившимся до того, которымъ мы пользуемся теперь.

---

2. Большое число произведенныхъ до сихъ поръ синтезовъ позволяетъ надѣяться, что изслѣдователямъ удастся получить искусственнымъ путемъ всѣ, даже самыя сложныя углеродистыя соединенія (напр., бѣлки). Вслѣдствіе этого является вопросъ, нужно ли все же разсматривать углеродистыя соединенія, какъ особый отдѣлъ химіи. Отвѣтъ можетъ быть только утвердительнымъ, главнымъ образомъ, по двумъ причинамъ. Прежде всего потому, что число извѣстныхъ углеродистыхъ соединеній очень велико. Оно уже теперь превосходитъ 100000 и больше числа соединеній всѣхъ остальныхъ элементовъ, взятыхъ вмѣстѣ [1]). Во-вторыхъ потому, что углеродистыя соединенія обладаютъ особенностями, которыя или совсѣмъ не наблюдаются у соединеній другихъ элементовъ, или наблюдаются по меньшей мѣрѣ въ очень ограниченной степени. Въ то время, напримѣръ, какъ многія неорганическія соединенія выдерживаютъ, не разлагаясь, высокую температуру, углеродистыя соединенія почти безъ исключенія разлагаются при накаливаньи; они вообще проявляютъ меньшую устойчивость противъ физическихъ и химическихъ воздѣйствій, чѣмъ неорганическія вещества. Поэтому при изслѣдованіяхъ углеродистыхъ соединеній должны примѣняться методы, отличные отъ методовъ изслѣдованія неорганическихъ веществъ.

1) Въ лексиконѣ углеродистыхъ соединеній Рихтера и въ трехъ къ нему дополненіяхъ приведено 112164 соединенія.

Дальнѣйшей особенностью углеродистыхъ соединеній является то, что многія углеродистыя соединенія, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинъ и тотъ же частичный вѣсъ, обладаютъ совершенно различными химическими и физическими свойствами. Такъ, напримѣръ, подъ формулой $C_9H_{10}O_3$ до 1900 года было извѣстно 82 такихъ соединенія. Это явленіе, называемое изомеріей, почти совершенно отсутствуетъ въ неорганической химіи. Поэтому необходимо изслѣдовать, отъ чего оно зависитъ.

Вслѣдствіе всего этого кажется полезнымъ и далѣе разсматривать углеродистыя соединенія отдѣльно, сами по себѣ.

Качественный и количественный анализъ органическихъ соединеній.

3. Опытъ показываетъ, что въ большинствѣ соединеній углерода содержится только очень малое число другихъ элементовъ. Это главнымъ образомъ водородъ, кислородъ и азотъ. Соединенія съ галоидами не такъ часты и еще меньше число соединеній, содержащихъ сѣру или фосфоръ. Хотя извѣстны углеродистыя соединенія, въ которыхъ находятся и остальные элементы, но число ихъ крайне мало въ сравненіи съ большимъ числомъ соединеній съ названными элементами. Соединенія нѣкоторыхъ элементовъ съ углеродомъ совершенно неизвѣстны.

Для того, чтобы опредѣлить родъ входящихъ въ соединеніе элементовъ, является необходимымъ произвести качественный анализъ. Для углеродистыхъ соединеній онъ теоретически очень простъ: ихъ подвергаютъ окисленію. Углеродъ сгораетъ въ углекислоту, которая узнается по производимой ею мути при пропусканіи въ известковую воду; водородъ окисляется въ воду, азотъ выдѣляется въ газообразномъ состояніи; сѣра и фосфоръ переходятъ соотвѣтственно въ сѣрную и фосфорную кислоты. Если органическое соединеніе содержитъ галоиды, то окисленіе его ведутъ въ присутствіи азотнокислаго серебра (ляписа), при чемъ получается галоидное серебро. Другіе элементы получаются послѣ окисленія также въ формѣ легко опредѣляемыхъ соединеній. Это превращеніе въ неорганическія соединенія имѣетъ слѣдующую цѣль: при раствореніи органическаго соединенія, если это возможно, въ водѣ элементы, изъ которыхъ оно состоитъ, не переходятъ въ состояніе іонъ; при окисленіи же они или прямо переходятъ въ іонизированное состояніе, или же соединяются съ кислородомъ въ іонизированныя группы (CO_3'', SO_4'' и т. д.). Только тогда ихъ можно опредѣлить при помощи употребительныхъ неорганическихъ реакцій.

Окисленіе производится различнымъ образомъ и способъ его зависитъ отъ химическихъ свойствъ элемента, который хотятъ найти. Если дѣло идетъ объ опредѣленіи углерода, кислорода и азота, то чаще всего примѣняется окись мѣди. Вещество смѣшивается съ нею и эта смѣсь накаливается въ запаянной съ одного конца стеклянной трубкѣ. Кислородъ окиси мѣди окисляетъ углеродъ и водородъ. Азотъ выдѣляется въ газо-

образномъ состоянiи. Для его опредѣленiя поступаютъ такъ же, какъ при количественномъ опредѣленiи азота (см. ниже). Для опредѣленiя галоидовъ, сѣры, фосфора и т. д. гораздо практичнѣе окислять испытуемое вещество концентрированной азотной кислотой въ запаянной трубкѣ.

Качественное испытанiе посредствомъ окисленiя представляетъ собою обычный методъ; оно всегда можетъ быть примѣнено и даетъ вполнѣ надежные результаты. Конечно, извѣстны и другiе способы, которые во многихъ случаяхъ ведутъ къ цѣли быстрѣе и проще. Но если предполагаемый элементъ не найденъ при помощи одного изъ этихъ способовъ и въ то же время нельзя быть вполнѣ увѣреннымъ, что его дѣйствительно нѣтъ, то способъ окисленiя рѣшаетъ окончательно вопросъ.

Содержанiе углерода можетъ быть въ большинствѣ случаевъ обнаружено при нагрѣванiи вещества безъ доступа воздуха (сухая перегонка). Часто происходитъ выдѣленiе аморфнаго углерода (обугливанiе) или развиваются пары, которые по ихъ запаху или, напримѣръ, по тому, что они, будучи зажжены, горятъ коптящимъ пламенемъ, признаютъ за углеродистыя соединенiя.

4. Азотъ многихъ органическихъ соединенiй можетъ быть переведенъ въ аммiакъ при накаливаньи вещества съ натристой известью или концентированной сѣрной кислотой. Другой, часто употребляемый способъ, введенный Лассенемъ (Lassaigne), состоитъ въ томъ, что испытуемое вещество накаливаютъ съ нѣсколькими кусочками калiя или натрiя въ узкой пробиркѣ изъ тугоплавкаго стекла. Если соединенiе содержитъ азотъ, то при сплавленiи образуется цiанистый натрiй (калiй), легко открываемый переведенiемъ его въ берлинскую лазурь.

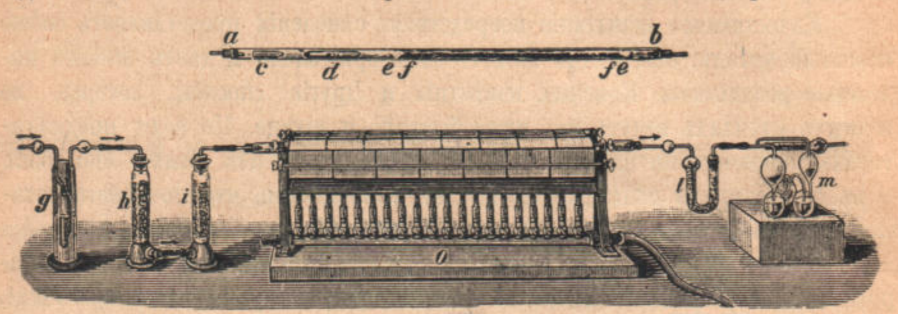
5. Галоиды (хлоръ, бромъ и iодъ) превращаются при накаливаньи вещества съ негашеной известью, окисью кальцiя, въ галоидныя соединенiя кальцiя. Очень чувствительный способъ опредѣленiя хлора и брома состоитъ въ томъ, что небольшое количество вещества вносится вмѣстѣ съ окисью мѣди въ несвѣтящееся пламя бунзеновской горѣлки. При этомъ образуется галоидное соединенiя мѣди, которое улетучивается и окрашиваетъ пламя въ прекрасный зеленый цвѣтъ. Оба способа примѣнимы всегда.

Сѣру можно опредѣлить, сплавляя вещество съ кусочкомъ натрiя въ узкой пробирной трубкѣ. При этомъ образуется сѣрнистый натрiй, который проще всего опредѣляется тѣмъ, что остывшую сплавленную массу кладутъ на чистую серебряную монету и смачиваютъ водою, при чемъ сейчасъ же происходитъ образованiе сѣрнистаго серебра въ видѣ чернаго пятна на монетѣ.

Способовъ качественнаго опредѣленiя кислорода неизвѣстно. Его присутствiе опредѣляется только количественнымъ анализомъ.

---

6. Послѣ того, какъ качественнымъ анализомъ опредѣлены входящія въ составъ вещества элементы, примѣняется количественный анализъ, т. е. опредѣленіе содержащихся въ соединеніи количествъ отдѣльныхъ элементовъ. Въ неорганической химіи способы, примѣняемые

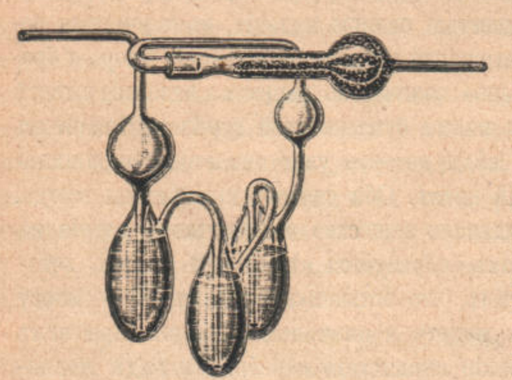


Сушильный аппаратъ — Всасывающій приборъ.

Фиг. 1.—Элементарный анализъ.

въ качественномъ анализѣ, обыкновенно сильно отличаются отъ методовъ количественнаго анализа; въ органической химіи методы обоихъ видовъ изслѣдованія въ принципѣ одинаковы, такъ какъ для количественнаго анализа органическаго соединенія примѣняютъ также окисленіе.

Опредѣленіе углерода и водорода производится всегда въ одинъ пріемъ. Еще и теперь примѣняемый для этого способъ сжиганія, такъ называемый элементарный анализъ, выработанъ главнымъ образомъ Либихомъ. Онъ производится по большей части такъ, какъ указано дальше (фиг. 1). Въ сжигательной печи *O* лежитъ на желобкѣ открытая съ обоихъ концовъ трубка *ab* изъ тугоплавкаго стекла (на фиг. 1 показана отдѣльно надъ печью). Эта трубка почти на двѣ трети насыпана крупными кусочками окиси мѣди *ff*. Въ свободную часть трубки вдвигается фарфоровая или мѣдная лодочка *d*, содержащая отвѣшенное количество испытуемаго вещества. За нею вводится въ трубку окисленная мѣдная спираль *c* (свернутая изъ мѣдной проволочной сѣтки). Конецъ трубки *a* соединяютъ съ сушильнымъ аппаратомъ *g*, *h*, *i*, въ которомъ необходимый для сжиганія токъ воздуха или кислорода освобождается отъ углекислоты и водяныхъ паровъ (въ *g* находится крѣпкій рас-



Фиг. 2.—Калиаппаратъ.

творъ ѣдкаго кали, въ *h*—натристая известь и въ *i*—хлористый кальцій). Другой конецъ *b* трубки для сжиганія соединяютъ со взвѣшенной U-образной трубкой *l*, наполненной кусками хлористаго кальція, въ которой задерживается образующаяся при сжиганіи вещества вода; въ свою очередь эта трубка соединена со взвѣшеннымъ калиаппаратомъ *m*, гдѣ образующаяся при сгораніи углекислота поглощается крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. Фиг. 2 даетъ изображеніе послѣдняго. Газы вступаютъ слѣва въ аппаратъ, проходятъ черезъ три наполненныя каліевымъ щелокомъ шарика и уходятъ изъ него по трубкѣ, наполненной натристой известью.

Убѣдившись, что соединительные каучуки не пропускаютъ воздуха, пропускаютъ черезъ весь аппаратъ слабый токъ воздуха изъ сушильнаго аппарата; послѣ этого накаливаютъ трубку для сжиганія. Осторожнымъ накаливаньемъ того мѣста, гдѣ находится лодочка, сжигается содержащееся въ лодочкѣ вещество; тогда вмѣсто тока воздуха пропускаютъ черезъ аппаратъ токъ кислорода. Раскаленною докрасна окисью мѣди углеродъ окисляется въ углекислоту, а водородъ въ воду. Пропусканіемъ кислорода достигается полное сгораніе оставшихся частичекъ угля. Увеличеніе вѣса хлоркальціевой трубки и калиаппарата даетъ количества образовавшихся воды и углекислоты, откуда вычисляется, какое количество углерода и водорода содержало употребленное для сжиганія количество вещества.

Если вещество содержитъ азотъ или галоиды, то въ конецъ *b* трубки, обращенный къ поглотительному аппарату, вдвигаютъ возстановленную мѣдную спираль. Раскаленная мѣдь разлагаетъ получающіеся окислы азота (которые иначе остались бы въ калиаппаратѣ и были бы взвѣшены вмѣстѣ съ CO_2) и удерживаетъ галоиды, соединяясь съ ними. Для удержанія галоидовъ лучше пользоваться серебряной спиралью.

Въ вышеизложенномъ приведенъ только принципъ элементарнаго анализа. На практикѣ способы его сильно видоизмѣняются. Напримѣръ, вещества трудно сгорающія смѣшиваются съ хромовокислымъ свинцомъ, такъ какъ онъ дѣйствуетъ сильно-окислительнымъ образомъ. Этотъ же окислитель примѣняютъ при веществахъ содержащихъ сѣру; тогда при сжиганіи образуется сѣрнокислый свинецъ, неразлагаемый при температурѣ каленія, тогда какъ при сжиганіи съ окисью мѣди выдѣлился бы сѣрнистый ангидридъ и былъ бы поглощенъ въ калиаппаратѣ. Другой способъ задержанія сѣрнистаго ангидрида состоитъ въ томъ, что у конца *b* (фиг. 1) помѣщаютъ слой перекиси свинца (PbO_2) и умѣренно нагрѣваютъ ее; тогда SO_2 задерживается нацѣло и образуется $PbSO_4$.

7. Опредѣленіе азота производится теперь по большей части посредствомъ аппарата, подобнаго вышеописанному аппарату для элементарнаго анализа. Сушильный аппаратъ *g*, *h*, *i* замѣняется аппаратомъ, доставляющимъ углекислоту; передъ началомъ сжиганія весь воздухъ изъ трубки вытѣсняется углекислотою. Поглотительные аппараты замѣняются

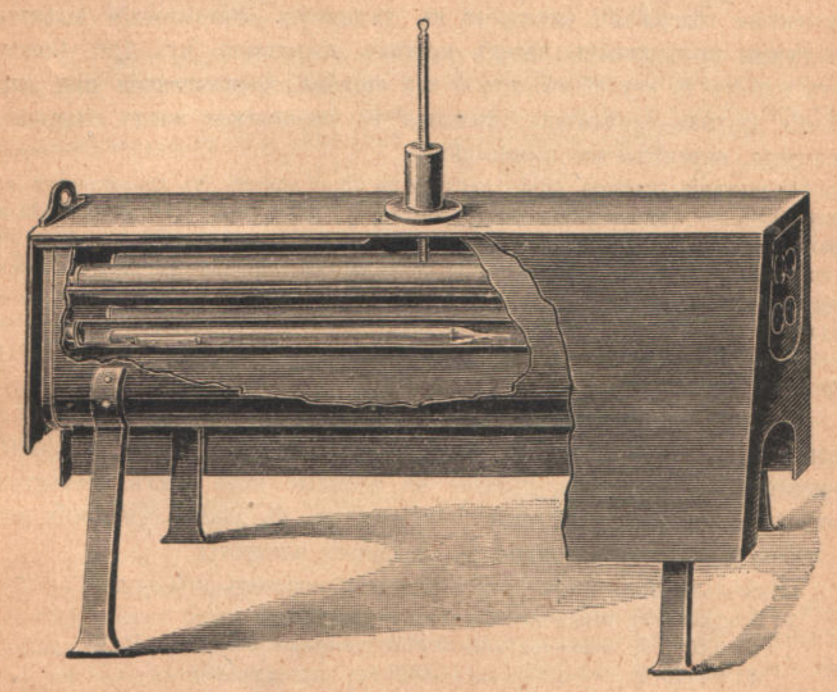
трубкой, отводящею свободный азотъ. Вытѣснивъ изъ трубки воздухъ и раскаливъ въ достаточной мѣрѣ мѣдную спираль и передній слой окиси мѣди, начинаютъ сжиганіе; выдѣляющійся газъ отводятъ въ градуированную трубку (измѣрительную трубку), открытую съ одного конца; трубка наполняется ртутью и погружается открытымъ концомъ въ ртуть, а затѣмъ въ нее вводится нѣкоторое количество крѣпкаго каліеваго щелока, надъ которымъ и собирается газъ. Каліевый щелокъ служитъ для поглощенія углекислоты. Образовавшіеся окислы азота разлагаются мѣдной возстановлённой спиралью. По окончаніи сжиганія углекислота снова прогоняется черезъ трубку для сжиганія для того, чтобы вытѣснить оставшійся тамъ азотъ въ измѣрительную трубку.

Послѣднюю переносятъ вмѣстѣ съ находящимися въ ней ртутью, щелокомъ и газомъ въ широкій, наполненный водою цилиндръ; ртуть и щелокъ вытѣсняются водою изъ трубки; отсчитывается количество кубическихъ сантиметровъ азота (при чемъ измѣрительную трубку держатъ такъ, чтобы уровень воды внутри и внѣ ея былъ на одной высотѣ) и по нему опредѣляютъ содержаніе азота въ соединеніи.

Во многихъ случаяхъ для опредѣленія азота пользуются методомъ, открытымъ Кьельдалемъ и улучшеннымъ Вильфартомъ. Онъ основанъ на томъ, что во многихъ органическихъ азотистыхъ соединеніяхъ азотъ можно нацѣло перевести въ амміакъ, нагрѣвая ихъ непродолжительное время съ концентрированной сѣрной кислотой въ присутствіи небольшого количества ангидрида фосфорной кислоты и одной капли ртути; конечно, ртуть при этомъ растворяется. По большей части сначала масса чернѣетъ вслѣдствіе обугливанья; но при дальнѣйшемъ нагрѣваніи въ теченіе одного или двухъ часовъ жидкость снова дѣлается совершенно безцвѣтной. Углеродъ оказывается тогда вполнѣ окисленнымъ кислородомъ сѣрной кислоты; окисленіе это облегчается присутствіемъ ртутной соли, которая здѣсь вѣроятно играетъ роль „передатчика кислорода", превращаясь изъ солей окиси въ соли закиси, которыя затѣмъ кипящей кислотой снова переводятся въ соли окиси. Когда жидкость обезцвѣтилась, ее охлаждаютъ, разбавляютъ водой, приливаютъ къ ней избытокъ ѣдкаго кали или натра и перегоняютъ амміакъ въ опредѣленное количество кислоты извѣстнаго титра. Титрованіемъ опредѣляютъ какъ количество амміака, такъ и содержаніе азота въ веществѣ. Этотъ прекрасный и удобный методъ, однако, не примѣнимъ вообще къ соединеніямъ, въ которыхъ азотъ связанъ съ кислородомъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ азотъ только частью переходитъ въ амміакъ.

8. Галоиды можно опредѣлять или по способу Либиха или по способу Каріуса. Первый состоитъ въ прокаливаньи вещества съ негашеной известью, окисью кальція; при способѣ Каріуса вещество под-

вергается дѣйствію высокой температуры въ запаянной стеклянной трубкѣ съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты и кусочкомъ азотнокислаго серебра. Нагрѣваніе производится въ спеціальной печи (фиг. 3),



Фиг. 3.—Печь для нагрѣванія.

гдѣ запаянныя стеклянныя трубки помѣщаются въ толстостѣнныхъ, закрытыхъ съ одного конца желѣзныхъ цилиндрахъ, устроенныхъ такъ, что при взрывѣ стеклянной трубки не можетъ быть никакой непріятности для экспериментатора.

Способъ Каріуса можетъ примѣняться также для опредѣленія сѣры, фосфора и т. д. Нелетучія вещества, содержащія галоиды, сѣру или фосфоръ, сплавляются для окисленія съ ѣдкимъ кали при прибавленіи селитры въ серебряномъ тиглѣ [1]).

---

9. Выше изложено, какъ посредствомъ количественнаго анализа органическаго соединенія опредѣляется количество содержащихся въ немъ отдѣльныхъ элементовъ. Результатъ этихъ опредѣленій выражается въ процентахъ. Если сумма этихъ процентныхъ чиселъ очень близка къ 100, то изъ этого заключаютъ, что въ соединеніи нѣтъ больше

[1]) Болѣе подробное описаніе аналитическихъ методовъ, разсмотрѣнныхъ здѣсь лишь кратко, можно найти у Гаттермана въ его „Практич. занятіяхъ по органической химіи“.

никакихъ элементовъ. Если же сумма эта отличается отъ 100, то долженъ быть еще элементъ, не опредѣленный анализомъ, потому что для его открытія не найдено еще способа. Элементъ этотъ—кислородъ. Процентное содержаніе кислорода въ соединеніи опредѣляется вычитаніемъ суммы процентныхъ чиселъ другихъ элементовъ изъ 100. Способъ этотъ имѣетъ то неудобство, что и всѣ ошибки, происшедшія при опредѣленіи другихъ элементовъ, вносятся въ процентное число содержанія кислорода, опредѣляемое вычитаніемъ.

Содержаніе углерода, опредѣляемаго по этому способу, въ большинствѣ случаевъ ниже дѣйствительности, потому что черезъ различныя мѣста соединеній аппарата происходитъ утечка небольшого количества углекислоты; содержаніе водорода получается по анализу большей частью выше дѣйствительности, такъ какъ окись мѣди гигроскопична и только съ большимъ трудомъ можетъ быть освобождена отъ слѣдовъ влажности; слѣдовательно, при накаливаньи она отдаетъ немного воды. Эти ошибки частью компенсируются; ошибка на процентное содержаніе кислорода вслѣдствіе этого уменьшается.

Затѣмъ изъ данныхъ анализа должна быть вычислена формула соединенія. Съ этой цѣлью числа, показывающія процентное содержаніе элементовъ въ соединеніи, дѣлятся на атомные вѣса этихъ элементовъ; полученныя этимъ путемъ числа показываютъ, въ какомъ отношеніи между собою находятся входящіе въ соединеніе элементы.

Нѣсколько примѣровъ такого разсчета пояснятъ это лучше:

1. При анализѣ вещества получены слѣдующія числа:

a) 0,2581 гр. вещества дали 0,7654 гр. CO_2 и 0,1623 гр. H_2O.
b) 0,2170 „ „ „ 0,6414 „ „ „ 0,1360 „ „

Принимая во вниманіе, что въ 44 вѣсовыхъ частяхъ CO_2 содержится 12 вѣсовыхъ частей C и въ 18 частяхъ воды—2 вѣсовыхъ части H, нужно для опредѣленія количества C полученный вѣсъ CO_2 умножить на $^{12}/_{44}={}^3/_{11}$, а для опредѣленія количества H—полученный вѣсъ воды умножить на $^2/_{18}={}^1/_9$.

Произведя эти разсчеты, получимъ:

a) въ 0,2581 гр. вещества содержится 0,2087 гр. C и 0,0181 гр. H,
b) „ 0,2170 „ „ „ 0,1749 „ „ „ 0,0151 „ „.

Полученныя такимъ образомъ числа для C и H дѣлятъ на вѣсъ употребленнаго для анализа вещества и множатъ на 100.

Получается:

a) 80,80% C и 6,98% H,
b) 80,61% „ „ 6,90% „ .

Такъ какъ сумма C+H для *a*)=87,78 и для *b*)=87,51, то слѣдуетъ, что вещество содержитъ кислородъ. Процентное содержаніе этого элемента находится вычитаніемъ C+H изъ 100; слѣдовательно, содержаніе его для анализа *a*) равно 12,22% для *b*)=12,49%.

Среднее изъ двухъ анализовъ даетъ для состава вещества слѣдующія процентныя числа:

C—80,70
H— 6,94
O—12,36.

Атомный вѣсъ углерода—12, водорода—1 и кислорода—16; для того, чтобы опредѣлить, въ какомъ отношеніи другъ къ другу находятся въ соединеніи атомы элементовъ, процентныя числа послѣднихъ дѣлятъ на атомные вѣса элементовъ.

При этомъ получаютъ:

C—6,74; H—6,94; O—0,77.

Такъ какъ атомы недѣлимы и не могутъ распадаться на части, то всякое соединеніе не можетъ содержать меньше одного цѣлаго атома каждаго элемента. Чтобы получить цѣлыя числа, дѣлятъ вышеприведенныя числа на меньшее изъ нихъ, въ данномъ случаѣ на 0,77; тогда O=1, а другія числа будутъ:

C—8,74; H—9,01; O—1.

Отсюда видно, что отношеніе чиселъ атомовъ очень близко къ 9:9:1 что приводитъ къ формулѣ C_9H_9O. Если обратно сдѣлать разсчетъ на содержаніе C H и O для вещества этого состава, то получимъ:

C—81,17; H—6,82; O—12,01,

величины, очень близко подходящія къ среднимъ числамъ, полученнымъ изъ двухъ анализовъ:

C—80,70; H—6,94; O—12,36.

Слѣдовательно, простѣйшая формула этого соединенія, которая можетъ быть выведена изъ анализа, *эмпирическая* формула, слѣдующая:

C_9H_9O.

2. Анализы азотистаго соединенія дали слѣдующія числа:

0,2169 гр. вещества дали 0,0685 гр. воды и 0,5170 углекислоты,
0,2218 „ „ „ 17,4 куб. сант. азота, измѣреннаго надъ водой при 6° C. и 672 mm. давленія по барометру.

Вѣсъ азота вычисляется слѣдующимъ образомъ: такъ какъ онъ насыщенъ водяными парами, то нужно вычесть изъ показанія барометра давленіе водяныхъ паровъ для того, чтобы опредѣлить давленіе, подъ которымъ находится самъ азотъ. При 6° C. давленіе пара равно 7,0 mm. Слѣдовательно, давленіе, подъ которымъ находится азотъ, равно 762—7=755 mm. 1 куб. mm. азота при 0° и 760 mm. вѣситъ 1,2562 mg. При 755 mm. и 6° C. вѣсъ его въ миллиграммахъ будетъ:

$$\frac{1,2562}{1+6\times0,00367}\cdot\frac{755}{760}=1,2211 \text{ mg.}$$

Слѣдовательно, полученные 17,4 куб. сант. азота вѣсятъ 1,2211×17,4=21,25 mg., откуда процентное содержаніе азота опредѣляется въ 9,58.

Тѣмъ же способомъ, какъ описано въ предыдущемъ примѣрѣ, для углерода и водорода находятъ цифры: C—65,00; H—3,51.

Сумма процентныхъ чиселъ для C, H и N равна 78,09, откуда слѣдуетъ, что содержаніе кислорода равно 21,91%. Значитъ, процентный составъ соединенія по анализу выразится:

C—65,00
H— 3,51
N— 9,58
O—21,91.

Дѣля эти величины на атомные вѣса найденныхъ элементовъ, получаютъ:

C—5,42 H—3,51 N—0,68 O—1,37.

Раздѣливъ эти величины для полученія цѣлыхъ чиселъ на 0,68, получимъ:

C—7,9 H—5,1 N—1 O—2,0,

числа, очень близко подходящія къ формулѣ $C_8H_5NO_2$.

Если сдѣлать пересчетъ этой формулы на процентный составъ, то найдемъ:

C—65,31 H—3,40 N—9,52,

числа, согласующіяся съ данными анализовъ.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса.

10. Анализъ даетъ возможность узнать только эмпирическую, но не молекулярную формулу соединенія: соединеніе, выражаемое формулой $C_a H_b O_c$ имѣетъ такой же процентный составъ, какъ и соединеніе, имѣющее формулу $(C_a H_b O_c)_n$. Узнавши при помощи анализа качественный и количественный составъ соединенія, нужно еще опредѣлить его молекулярный вѣсъ.

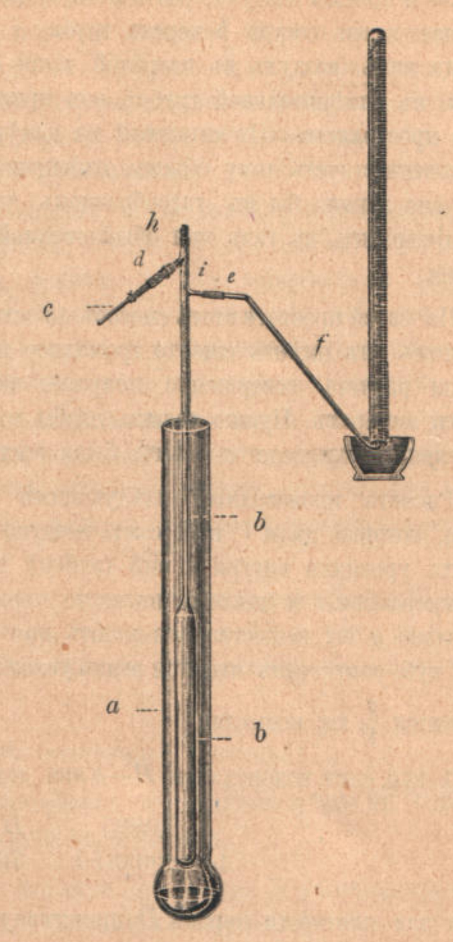
Уже идя чисто химическимъ путемъ, можно найти точки отправленія для опредѣленія нѣкоторой минимальной величины частичнаго вѣса. Такъ, эмпирическая формула бензола CH. Но изъ бензола легко получается соединеніе C_6H_5Br, въ которомъ одна шестая часть водорода замѣнена бромомъ и которое легко снова возстановляется въ бензолъ. Отсюда слѣдуетъ, что для бензола является соотвѣтствующей по меньшей мѣрѣ формула C_6H_6; но она можетъ быть и $C_{12}H_{12}$, вообще $(C_6H_6)_n$: бромированное соединеніе будетъ тогда имѣть формулу $(C_6H_5Br)_n$. Если мы примемъ формулу бензола $C_{12}H_{12}$, то формула бромистаго соединенія была бы $C_{12}H_{10}Br_2$. Было бы удивительно, что прямо два водородныхъ атома замѣщаются бромомъ, и можно было бы попытаться получить соединеніе $C_{12}H_{11}Br$. Если эти попытки не приводятъ къ желательному результату, то болѣе простая формула C_6H_5Br становится вѣроятнѣе: но она не была бы вполнѣ очевидной, такъ какъ случайно могли быть не созданы такія условія, при которыхъ могло образоваться $C_{12}H_{11}Br$. Чисто химическій путь даетъ даетъ такимъ образомъ только то, что формула бензола не можетъ быть меньше, чѣмъ C_6H_6. Вопросъ о томъ, не составляетъ ли она кратное этой формулы, остается открытымъ.

11. Для болѣе точнаго опредѣленія молекулярнаго вѣса приходится потому пользоваться другими, физическими методами, основанными на опредѣленіи удѣльнаго вѣса вещества въ газообразномъ состояніи (плотность газа или пара), или на опредѣленіи различныхъ измѣримыхъ свойствъ разбавленныхъ растворовъ веществъ, такъ какъ свойства эти находятся въ теоретической зависимости отъ осмотическаго давленія. Теоретическія основы осмотическаго давленія изложены въ п.п. **40—43** „Неорганической химіи“; поэтому здѣсь будетъ совершенно достаточно разъяснить практическіе пріемы опредѣленія молекулярнаго вѣса по этимъ методамъ.

Для того, чтобы вычислить плотность (т. е. удѣльный вѣсъ въ газообразномъ состояніи), нужно знать четыре величины: 1) вѣсъ количества

вещества, превращеннаго въ паръ; 2) объемъ занимаемаго паромъ пространства; 3) температуру, при которой объемъ отсчитывается на градуированной трубкѣ; 4) давленіе, подъ которымъ находится паръ.

Обыкновенно плотность пара опредѣляется по способу **Виктора Мейера**, такъ называемому мейеровскому способу вытѣсненія воздуха. Употребляемый при этомъ аппаратъ (фиг. 4) состоитъ изъ содержащаго воздухъ сосуда *b*, вытянутаго вверху въ трубку около 4 mm діаметромъ, затыкаемую пробкой. Цилиндрическая часть сосуда содержитъ около 200 куб. сант. Снизу эта цилиндрическая часть запаяна. Вверху находится отводная трубка *i e f*, конецъ которой опущенъ въ воду. Сосудъ отчасти погруженъ въ широкій стеклянный(или металлическій) сосудъ *a*, въ который наливается жидкость, точка кипѣнія которой выше точки кипѣнія вещества, плотность пара котораго хотятъ опредѣлить. Эту жидкость доводятъ до кипѣнія. Вслѣдствіе этого воздухъ въ сосудѣ *b* расширяется. Скоро наступаетъ такой моментъ, когда изъ отводной трубки перестаютъ выдѣляться пузырьки, такъ какъ температура воздуха въ широкой части дѣлается постоянной, приблизительно равной температурѣ пара кипящей жидкости. Тогда на конецъ отводной трубки *i e f* наставляется измѣрительная трубка *g*, наполненная водою, пробка вынимается, отвѣшенное количество испытуемаго вещества (находящееся въ стеклянной трубочкѣ) вбрасывается въ сосудъ *b* и непосредственно за этимъ пробка снова плотно замыкается. Вещество быстро испаряется въ нагрѣтой широкой части



Фиг. 4.—Опредѣленіе плотности пара по способу Виктора Мейера.
(Методъ выдѣленія воздуха).

сосуда b и объемъ воздуха, соотвѣтствующій объему пара этого вещества, вытѣсняется изъ сосуда b черезъ трубку i e f въ измѣрительную трубку g. Тогда какъ воздухъ въ нагрѣтой части сосуда имѣетъ температуру сосуда a, въ измѣрительной трубкѣ онъ принимаетъ температуру окружающаго пространства. Отсчитанный на измѣрительной трубкѣ объемъ воздуха соотвѣтствуетъ тому объему отвѣшеннаго количества вещества, который оно заняло бы въ газообразномъ состояніи, если бы его можно было превратить въ газъ при обыкновенной температурѣ и атмосферномъ давленіи.

По своей простотѣ этотъ способъ не оставляетъ желать ничего лучшаго. При этомъ онъ имѣетъ еще то громадное преимущество передъ другими, что для расчета совершенно ненужно знать температуры, до которой нагрѣтъ аппаратъ. Нужно только, чтобы температура въ теченіе короткаго времени, пока ведется опытъ, была постоянной.

Расчетъ производится слѣдующимъ образомъ: отвѣшено g mg. вещества, которые дали V куб. сант. воздуха (измѣреннаго надъ водой при равныхъ уровняхъ внутри и внѣ трубки): пусть высота барометра будетъ H, температура t и давленіе водяного пара при этой температурѣ b. Слѣдовательно g mg вещества занимаютъ при давленіи $H—b$ mm. и t^0 объемъ V куб. сант., такъ что при этихъ условіяхъ въ единицѣ объема (1 к. с.) содержится $\frac{g}{V}$ mg вещества.

1 куб. сант. водорода при $H—b$ mm давленія и температурѣ t^0 вѣситъ

$$\frac{0{,}0895}{1+0{,}00367\,t} \cdot \frac{H-b}{760},$$

откуда для плотности паровъ D (принимая водородъ за единицу) получаемъ:

$$D=\frac{g}{V} \cdot \frac{1+0{,}00367\ t}{0{,}0895} \cdot \frac{716}{H-b}.$$

Способъ Виктора Мейера не можетъ примѣняться, если испытуемое вещество разлагается при кипѣніи при обыкновенномъ давленіи. Такія вещества могутъ быть иногда переведены въ газообразное состояніе безъ разложенія при меньшемъ давленіи. Для опредѣленія плотности ихъ пара пользуются способомъ А. В. фонъ-Гофмана, который былъ во всеобщемъ употребленіи до открытія способа Виктора Мейера. По способу Гофмана отвѣшенное количество вещества въ очень маленькой колбочкѣ съ пришлифованной пробкой вводится въ безвоздушное пространство барометрической трубки и тамъ превращается въ паръ. Трубка окружена стеклянной оболочкой, по которой пропускаются пары кипящей жидкости, точка кипѣнія которой лежитъ выше точки кипѣнія испытуемой жидкости. Объемъ пара, опредѣляемое по высотѣ ртутнаго столба давленіе его и температура служатъ для опредѣленія плотности пара.

12. Затѣмъ въ настоящее время для опредѣленія молекулярнаго вѣса органическихъ веществъ пользуются методами второго рода, основанными на законахъ осмотическаго давленія разбавленныхъ растворовъ. Они состоятъ въ томъ, что опредѣляется пониженіе точки кипѣнія разбавленнаго раствора даннаго вещества сравнительно съ точкой замерзанія или кипѣнія чистаго растворителя.

Слѣдовательно, при производствѣ опыта сначала опредѣляется точка замерзанія (или кипѣнія) вещества, которое будетъ служитъ растворителемъ, напр., точка замерзанія фенола. Затѣмъ опредѣляютъ пониженіе точки замерзанія раствора, содержащаго граммъ-молекулу вещества, частичный вѣсъ котораго извѣстенъ въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ (а, слѣдовательно, въ опредѣленномъ объемѣ) растворителя.

При растворении граммъ-молекулы какого бы то ни было вещества въ одинаковомъ объемѣ фенола пониженіе точки замерзанія будетъ одно и то же. Слѣдовательно, пониженіе точки замерзанія произведеное граммъ-молекулой любого вещества, для каждаго даннаго растворителя есть величина постоянная.

Если, значитъ, изъ какого-нибудь вещества, молекулярный вѣсъ M котораго неизвѣстенъ, приготовить однопроцентный растворъ въ фенолѣ и опредѣлитъ для этого раствора пониженіе точки замерзанія (пусть оно будетъ A), то получимъ:

$$AM = \text{Const.}\ \text{(постоянная величина)},$$

такъ какъ пониженіе точки замерзанія, по крайней мѣрѣ въ опредѣленныхъ границахъ, пропорціонально концентраціи.

Легко показатъ, что эта формула примѣнима и къ повышенію точки кипѣнія. Здѣсь M единственное неизвѣстное, и можетъ быть отсюда вычислено. Произведеніе AM называется: „молекулярное пониженіе точки замерзанія" или „молекулярное повышеніе точки кипѣнія" растворителя.

Примѣръ: Если растворителемъ берется фенолъ, то, какъ это показали многочисленные опыты, пониженіе точки замерзанія равно 75. Слѣдовательно $AM=75$.

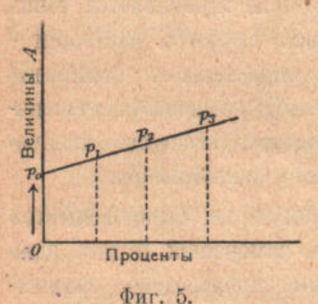
Предположимъ, что у насъ есть соединеніе, эмпирическая формула котораго $C_7H_7N_2O$. Пусть 0,3943 гр. этого вещества растворены въ 14,34 гр. фенола, и пониженіе точки замерзанія этого 2,75%-наго раствора опредѣлено въ 0,712°. Для однопроцентнаго раствора пониженіе это было бы слѣдовательно $\frac{0,712}{2,75} = 0,258°$. Итакъ

$A = 0,258$, откуда молекулярный вѣсъ опредѣлятся въ $\frac{76}{0,258} = 291$.

$C_7H_7ON_2$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 135, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 270; послѣднее число ближе всего подходитъ къ найденному молекулярно-

му вѣсу, и поэтому нужно признать, что соединеніе имѣетъ удвоенную эмпирическую формулу.

Законы осмотическаго давленія строго вѣрны только для сильно разбавленныхъ растворовъ; то же самое нужно сказать и о зависящемъ отъ этихъ законовъ уравненіи $AM = \mathrm{Const}$. Поэтому, если хотятъ вычислить точную величину M, то собственно не слѣдуетъ для опредѣленія A изъ наблюденія пользоваться растворами конечной концентраціи, какъ это было въ вышеприведенномъ примѣрѣ; напротивъ, A должно быть вычислено при опредѣленіи пониженія точки замерзанія крайне сильно разбавленнаго раствора. Но такъ какъ это практически невыполнимо, то Бекманъ выработалъ графическій способъ, чтобы опредѣлять A для безконечно разведенныхъ растворовъ и затѣмъ вводить найденную величину въ уравненіе. A опредѣляется для трехъ или четырехъ различныхъ концентрацій и полученныя величины изображаются графически, какъ это показано на фиг. 5, гдѣ величины A нанесены на ординаты, а концентраціи растворовъ въ процентахъ служатъ абсциссами. Бекманъ, такъ же, какъ и Ейкманъ (Eijkman) для большого количества случаевъ нашли, что кривая, идущая черезъ концы ординатъ, очень близка къ прямой линіи. Если ее продолжить до ординаты OA, то OP_0 даетъ величину A для безконечно большого разбавленія.



Фиг. 5.
Опредѣленіе A для безконечно разведенныхъ растворовъ.

13. Растворителями при опредѣленіи пониженія точки замерзанія служатъ слѣдующія вещества:

Растворитель	Точка замерзанія	Молекулярное пониженіе точки замерзанія	
		найденное	вычисленное
Вода	0°	19	18,9
Уксусн. кисл.	+ 16,5	39	38,8
Бензолъ	6	53	53
Нитробензолъ	5	70	69,5
Фенолъ	39,6	75	77
Нафталинъ	80	69	69,4
Уретанъ	48,7	51,4	—
Стеариновая к.	53	45	—
p-Толуидинъ	42,5	52.4	—

Изъ нихъ кромѣ фенола послѣднія четыре оказываются особенно удобными растворителями, такъ какъ они не гигроскопичны, точка пла-

вленія ихъ лежитъ выше обычной комнатной температуры, такъ что при работѣ съ ними не требуется примѣненія искусственнаго охлажденія льдомъ, и наконецъ потому, что ихъ постоянная имѣетъ очень большую величину.

Молекулярное повышеніе точки кипѣнія обыкновенно ниже молекулярнаго пониженія точки замерзанія, какъ это показываетъ слѣдующая таблица:

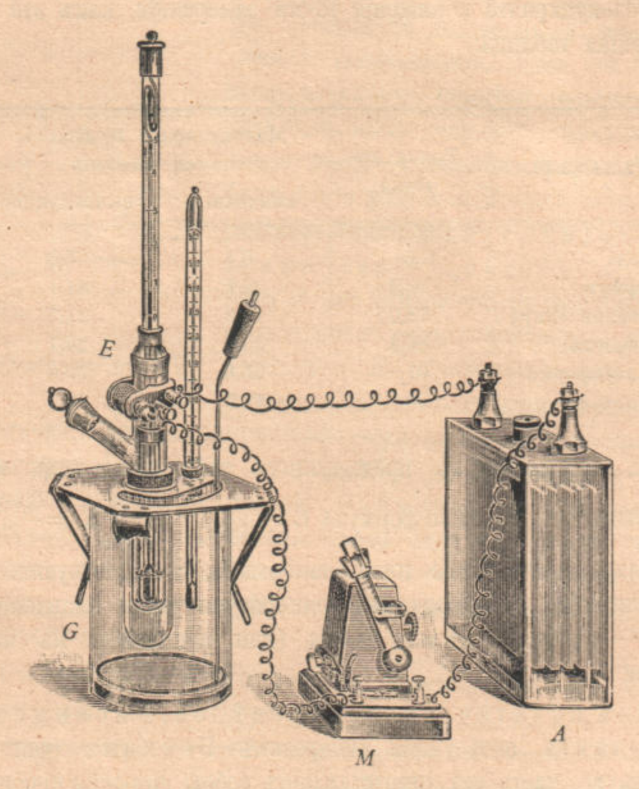
Растворитель	Точка кипѣнія	Молекулярное повышеніе точки кипѣнія	
		найденное	вычисленное
Вода	100°	5,1	5,2
Эфиръ	35,6	22,1	21,1
Этилов. спиртъ	78,0	11,3	11,5
Бензолъ	80,4	25,0	26,7
Хлороформъ	61	35,6	36,6
Ацетонъ	56	17,3	16,7



Числа, показанныя въ предыдущихъ таблицахъ подъ названіемъ „вычисленныхъ", найдены по формулѣ Вантъ Гоффа $K=\frac{0,02\,T^2}{W}$, гдѣ K—молекулярное пониженіе точки замерзанія, соотвѣтствующее повышенію точки кипѣнія, T—абсолютная температура точки плавленія (или кипѣнія) и W—скрытая теплота таянія (или испаренія) на килограммъ растворителя.

14. Для практическаго опредѣленія пониженія точки замерзанія пользуются аппаратомъ Бекмана (фиг. 6). Главную составную часть его представляетъ собою широкая пробирка, снабженная для введенія испытуемаго вещества боковой трубкой. Въ пробирку опущена головка термометра, раздѣленная на сотыя доли градуса, и тамъ же находится мѣшалка, приводимая въ движеніе электрическимъ токомъ; для послѣдней цѣли служитъ маленькій электромагнитъ E, который при замыканіи тока аккумулятора притягиваетъ укрѣпленное на верхнемъ концѣ мѣшалки желѣзное кольцо, покрытое эмалью или платинированное для защиты отъ дѣйствія реактивовъ. При размыканіи тока мѣшалка снова падаетъ внизъ. Правильное замыканіе и размыканіе тока производится при помощи метронома M. „Трубка для замерзанія" G находится въ широкомъ стеклянномъ сосудѣ, содержащемъ жидкость, которая охлаждаетъ растворитель до его точки замерзанія. Чтобы это охлажденіе шло равномѣрнѣе, пробирку окружаютъ воздушной

оболочкой. При непрерывномъ помѣшиваньи раствору даютъ охладиться до той точки, при которой онъ начинаетъ застывать, когда въ него введено твердое (испытуемое) вещество. Затѣмъ охлажденіе прекращаютъ. Ртутная нить термометра, опускавшаяся до сихъ поръ, теперь немного повышается вслѣдствіе освобождающейся скрытой теплоты и быстро дохо-



Фиг. 6.— Аппаратъ Бекмана для опредѣленія точки замерзанія.

дитъ до нѣкоторой высшей точки, на которой и стоитъ въ теченіе 2—3 минутъ. Эта точка принимается за точку замерзанія раствора.

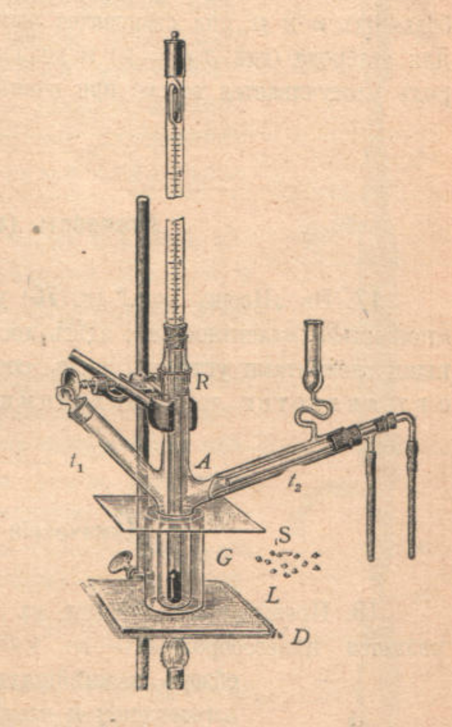
15. Для практическаго опредѣленія повышенія точки кипѣнія часто пользуются аппаратомъ, устроеннымъ также Бекманомъ (фиг. 7).

„Сосудъ для кипяченія" этого аппарата представляетъ собою трубка *A* съ припаянными съ боковъ тубулусами t_1—для введенія вещества и t_2—для холодильника. Въ верхній конецъ *r* трубки для кипяченія вводится термометръ. Нижнимъ концомъ трубка для кипяченія *A* стоитъ на вырѣзѣ азбестовой пластинки *L*, на нижней сторонѣ которой прикрѣплена желѣзная сѣтка *D*. Во избѣжаніе непосредственнаго соприкосновенія труб-

ки для кипяченія съ проволочной сѣткой или огнемъ, нижняя часть ея обертывается небольшимъ слоемъ азбеста. Сосудъ этотъ защищается отъ соприкосновенія съ внѣшнимъ воздухомъ воздушной оболочкой *G*, а верхняя часть аппарата отъ восходящаго тока теплаго воздуха защищается слюдяной пластинкой *S*. Для полученія равномѣрнаго кипѣнія въ сосудъ для кипяченія бросаются одинъ за другимъ маленькіе тетраэдры изъ платиновой жести до тѣхъ поръ, пока дальнѣйшее прибавленіе не перестанетъ вызывать замѣтное (меньше 0,01°) измѣненіе точки кипѣнія.

Опредѣливши такимъ образомъ точку кипѣнія чистаго растворителя, вносятъ въ сосудъ точно отвѣшенное количество вещества, молекулярный вѣсъ котораго нужно опредѣлить, и затѣмъ снова опредѣляютъ точку кипѣнія.

Графическій способъ опредѣленія величины *A* изъ уравненія *A M*=Const. для безконечно разведенныхъ растворовъ примѣнимъ также и здѣсь.



Фиг. 7.
Аппаратъ Бекмана для опредѣленія точки кипѣнія.

Элементъ углеродъ 

16. извѣстенъ въ трехъ различныхъ формахъ (аллотропическихъ модификаціяхъ): алмазъ, графитъ и аморфный уголь. Самую чистую форму послѣдняго представляетъ собою сажа. Въ „Неорг. Хим.“ п. **176** объ этомъ говорится подробно. Тамъ же („Неорг. Хим.“ п. **178**) даны наиболѣе важныя соединенія углерода съ металлоидами и металлами, а также и величина молекулы углерода.

Кромѣ приведенныхъ тамъ основаній, говорящихъ за то, что число атомовъ въ молекулѣ углерода должно быть очень велико, нужно присо-

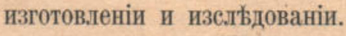
вокупить еще одно наблюденіе, получаемое при сравненіи точекъ кипѣнія углеводородовъ. Послѣдніе можно представить всѣ общей формулой C_nH_{2n-p}. Точка кипѣнія этихъ веществъ относительно еще низка при довольно большихъ *n* и *p*; она становится выше при увеличеніи какъ *n*, такъ и *p*. Для углерода (гдѣ $2n = p$) *n* должно быть очень велико, такъ какъ углеродъ улетучивается только при очень высокихъ температурахъ.

Атомность (валентность).

17. Въ „Неорг. Хим.“ (п. **76**) уже разъяснено, что понимать подъ атомностью (валентностью); здѣсь достаточно упомянуть, что съ одноатомными элементами углеродъ даетъ соединенія типа CX_4. Слѣдовательно, онъ является четырехатомнымъ.

Химическія операціи.

18. Прежде чѣмъ перейти къ описанію органическихъ соединеній, является цѣлесообразнымъ—во избѣжаніе повтореній—сдѣлать краткій обзоръ важнѣйшихъ операцій, примѣняемыхъ при ихъ изготовленіи и изслѣдованіи.





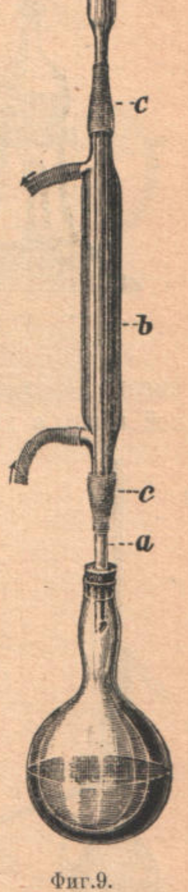
Фиг. 8. Совмѣстное нагрѣваніе веществъ.

Нагрѣваніе веществъ примѣняется очень часто для усиленія воздѣйствія одного вещества на другое, такъ какъ скорость реакціи замѣтно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры („Неорг. Хим.“ п. **104**). Смотря по температурѣ, до которой должна быть нагрѣта смѣсь, поступаютъ различнымъ образомъ. Если температура нагрѣванія ниже точки кипѣнія самой легкокипящей изъ взятыхъ жидкостей, то послѣднія просто смѣшиваютъ въ открытой колбѣ, опускаютъ въ смѣсь термометръ (фиг. 8) и помѣщаютъ колбу въ воздушную баню. Хорошей баней является короткій желѣзный, закрытый снизу цилиндръ, который сверху покрывается азбестовымъ картономъ съ прорѣзаннымъ въ срединѣ его отверстіемъ для горлышка колбы.

Если нужно нагрѣть смѣсь до точки кипѣнія одного изъ веществъ или даже выше этой температуры, то на колбу ставятъ Либиховскій

холодильникъ [1]) (фиг. 9). Онъ состоитъ изъ стеклянной трубки *aa*, окруженной стеклянной же или металлической оболочкой, черезъ которую пропускается холодная вода. При высокихъ точкахъ кипѣнія вполнѣ достаточно снабдить колбу длинной стеклянной трубкой, которая достаточно хорошо охлаждается окружающимъ воздухомъ (воздушный холодильникъ). Дѣйствіе этого холодильника легко прослѣдить; выходящій изъ колбы паръ сгущается въ холодильникѣ и стекаетъ обратно въ колбу (обратный холодильникъ).

Если нужно нагрѣть вещества выше ихъ точки кипѣнія, то ихъ запаиваютъ въ толстостѣнную стеклянную трубку и нагрѣваютъ послѣднюю въ стволахъ печи (фиг. 3).



Фиг. 9. Либиховскій холодильникъ.

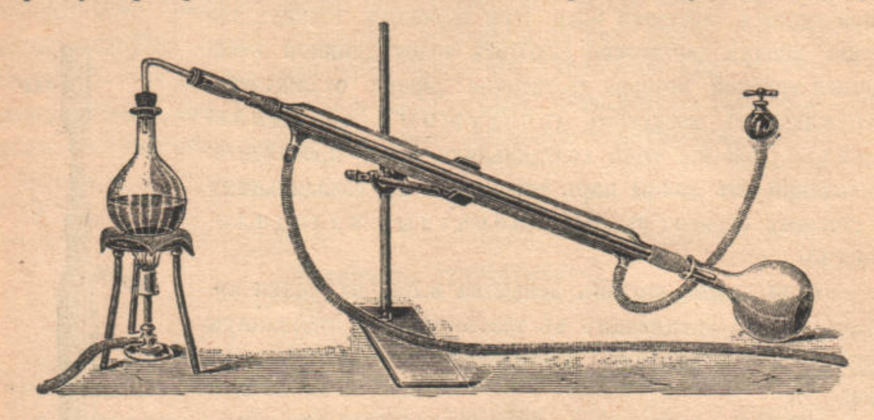
19. *Перегонка*. Для нея употребляютъ аппаратъ, изображенный на фиг. 10. Часто является цѣлесообразнымъ не употреблять деревянныхъ или каучуковыхъ пробокъ для затыканія дестилляціонной колбы, такъ какъ онѣ легко разъѣдаются парами кипящей жидкости и производятъ загрязненіе ея. Если вмѣсто обыкновенной брать колбу для перегонки съ довольно длинной шейкой, то пары уходятъ по отводной трубкѣ и не соприкасаются съ пробкой.

20. Многія вещества разлагаются отъ нагрѣванія до точки кипѣнія при обыкновенномъ давленіи, но перегоняются безъ разложенія при пониженномъ, такъ какъ тогда точка кипѣнія ихъ лежитъ гораздо ниже. Для этой перегонки подъ низкимъ давленіемъ пользуются аппаратомъ, изображеннымъ на фиг. 12.

Въ *d* находится жидкость, которую нужно перегнать. Въ жидкость опускается вытянутая въ тонкое остріе стеклянная трубка *e*; въ эту трубку помѣщается термометръ. Если затѣмъ разрѣдить воздухъ въ *e* посредствомъ вододѣйствующаго насоса *w*, то изъ тоненькаго острія пойдутъ очень мелкіе пузырьки воздуха. Этимъ устраняются толчки жидкости, которые иначе при кипяченіи жидкости подъ низкимъ давленіемъ бываютъ очень сильны; эти толчки происходятъ вслѣдствіе того, что парообразованіе происходитъ не равномѣрно, а съ перерывами и сразу, при чемъ часто бываетъ перебрасыванье жидкости и можетъ даже произойти и взрывъ

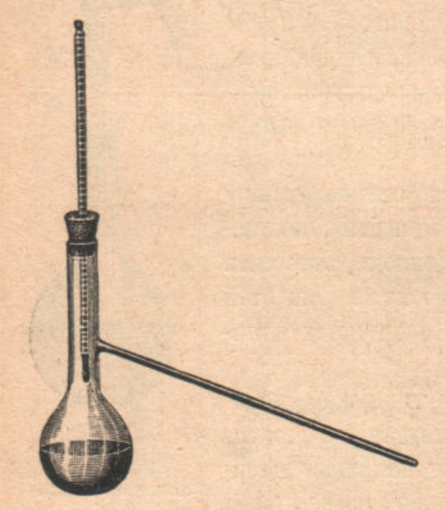
[1]) Изобрѣтенный въ дѣйствительности Вейгелемъ въ 1771 году.

колбы. Непрерывно проходящіе пузырьки воздуха содѣйствуютъ равномѣрному парообразованію и вмѣстѣ съ тѣмъ правильному кипѣнію. Прі-



Фиг. 10.—Перегонка.

емникъ *b* охлаждается струей воды *c*; *m*—ртутный манометръ; трехходовой кранъ *a* дѣлаетъ возможнымъ впустить по окончаніи перегонки воздухъ въ аппаратъ или быстро прервать сообщеніе между перегоннымъ аппаратомъ и насосомъ, если вода пойдетъ отъ насоса къ аппарату.

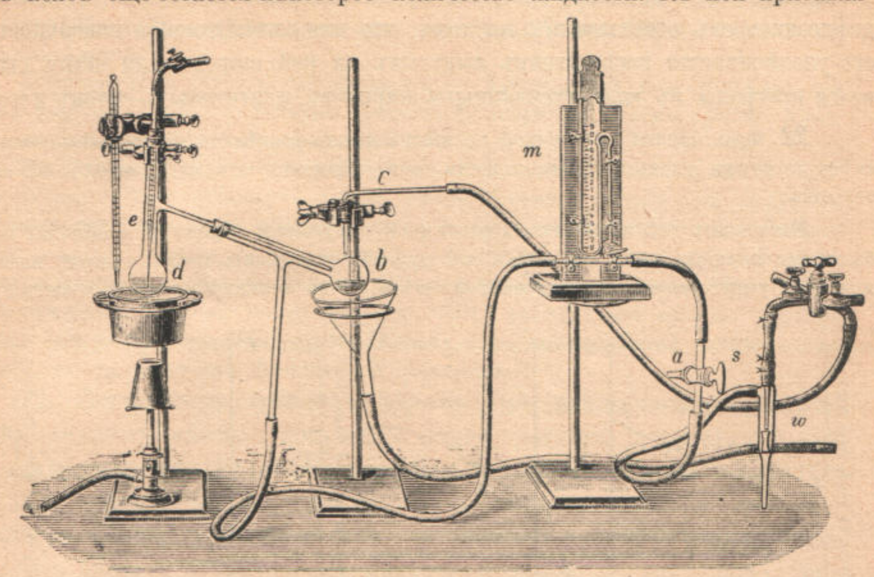


Фиг. 11.—Колба для перегонки.

21. Отдѣленіе другъ отъ друга соединеній съ различными точками кипѣнія производится посредствомъ *фракціонной* перегонки. Положимъ, что мы имѣемъ смѣсь двухъ жидкостей, изъ которыхъ одна кипитъ при 100°, а другая—при 130°. При началѣ перегонки будетъ преимущественно перегоняться жидкость, кипящая при 100°, а къ концу—кипящая при 130°. Если отдѣлить ту часть, которая перегоняется при 100—110°, а также ту, которая кипитъ при 120—130°, то въ обѣихъ этихъ „фракціяхъ“ уже осуществлено неполное отдѣленіе компонентовъ (сырой погонъ), тогда какъ средняя фракція еще представляетъ собою смѣсь почти сырую.

Чтобы произвести возможно полное отдѣленіе поступаютъ слѣдующимъ образомъ: фракцію 100—110° снова перегоняютъ изъ дестилляціонной колбы до тѣхъ поръ, пока термометръ не покажетъ 110°. Тогда

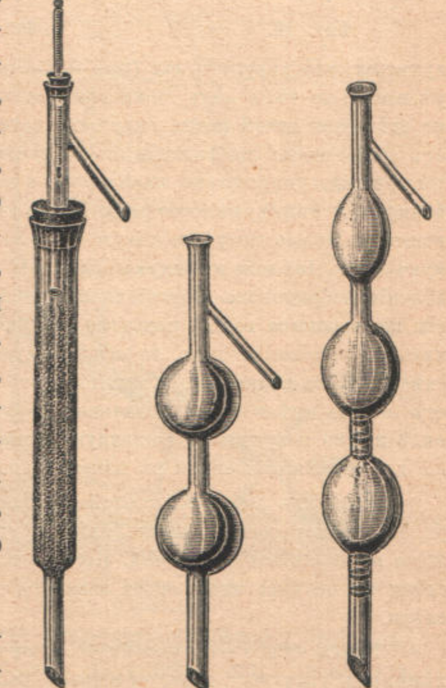
въ колбѣ еще остается нѣкоторое количество жидкости. Къ ней прибавля-



Фиг. 12.—Аппаратъ Аншютца для перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

ютъ среднюю фракцію, нагрѣваютъ до кипѣнія и мѣняютъ пріемникъ только тогда, когда термометръ снова покажетъ 110⁰. Въ новый пріемникъ перегоняютъ до тѣхъ поръ, пока термометръ не покажетъ 120⁰. Затѣмъ въ колбу вливаютъ фракцію, кипящую между 120—130⁰ и мѣняютъ пріемникъ лишь тогда, когда термометръ снова покажетъ 120⁰. Отдѣляющійся еще тогда погонъ собираютъ отдѣльно. Повторяя этотъ пріемъ нѣсколько разъ, —при чемъ полезно собирать отдѣльныя фракціи въ возможно болѣе узкихъ границахъ (температуры), т. е. увеличивать ихъ число—достигаютъ во многихъ случаяхъ почти полнаго раздѣленія.

Отдѣленіе это можно сильно ускорить, употребляя дестилляціонныя трубки (дефлегматоры) (фиг. 13). Онѣ насаживаются на колбу для перегонки и

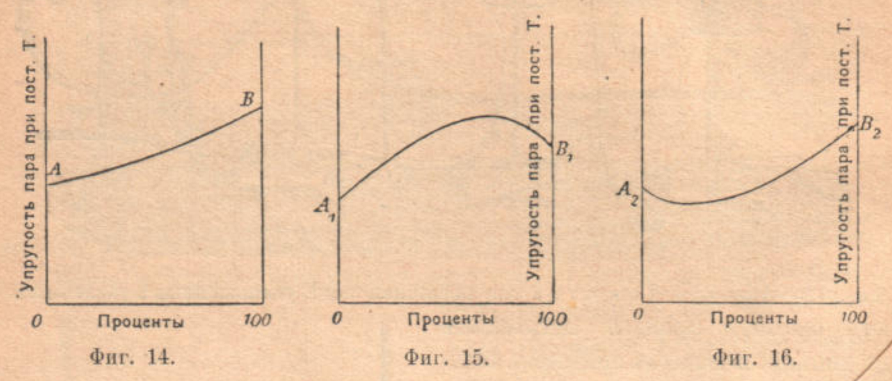


Фиг. 13.— Насадки для фракціонировки.
Гемпель Вурцъ Линнеманъ

назначены для конденсаціи паровъ труднолетучихъ жидкостей. Дѣйствіе дефлегматоровъ основывается на томъ, что или охлаждающая поверхность его увеличивается посредствомъ выдутыхъ на ней шаровъ, или пару ставятся преграды въ видѣ стеклянныхъ шариковъ, платиновыхъ сѣтокъ и т. д.

22. Фракціонной перегонкой не всегда можно раздѣлить на составныя части смѣсь летучихъ жидкостей. Возможность этого зависитъ отъ слѣдующихъ обстоятельствъ:

Если взять двѣ жидкости съ различной упругостью паровъ и, прибавляя небольшими порціями одну изъ нихъ къ другой, опредѣлять послѣ каждой новой прибавки упругость паровъ получаемой смѣси, то во многихъ случаяхъ можетъ по-



Фиг. 14. Фиг. 15. Фиг. 16.

лучиться, что упругость эта (при постоянной температурѣ) постепенно растетъ (или убываетъ) до тѣхъ поръ, пока при значительномъ избыткѣ прибавляемой жидкости не сдѣлается почти равна упругости пара этой послѣдней. Кривая AB (фиг. 14) даетъ графическое изображеніе этого случая. Упругости пара всѣхъ смѣсей лежатъ тогда между упругостями пара чистыхъ веществъ, которыя представляютъ собою максимумъ и минимумъ всего ряда. Но въ нѣкоторыхъ случаяхъ такого смѣшенія двухъ веществъ можно получить такую смѣсь, которая сама имѣетъ нѣкоторый максимумъ (фиг. 15) или минимумъ (фиг. 16) упругости паровъ. Въ этомъ случаѣ раздѣленіе посредствомъ фракціонной перегонки невозможно, такъ какъ изъ жидкости перегоняется всегда наиболѣе летучая часть. Если образуется смѣсь съ максимальной упругостью пара, то она и будетъ самой летучей частью какой угодно смѣси обѣихъ жидкостей. Вслѣдствіе этого должна образоваться фракція, которая имѣетъ составъ смѣси съ максимальной упругостью пара. Въ этомъ случаѣ въ чистомъ видѣ можно получить ту составную часть, которой было въ смѣси больше, чѣмъ нужно, для образованія смѣси съ максимальной упругостью пара.

Если изъ двухъ жидкостей образуется смѣсь съ минимальной упругостью пара, то она изъ всевозможныхъ смѣсей будетъ наименѣе летуча и будетъ вслѣдствіе этого перегоняться послѣдней. Которое изъ двухъ веществъ будетъ получено изъ смѣси въ чистомъ видѣ, снова зависитъ отъ первоначальнаго отношенія ихъ въ смѣси.

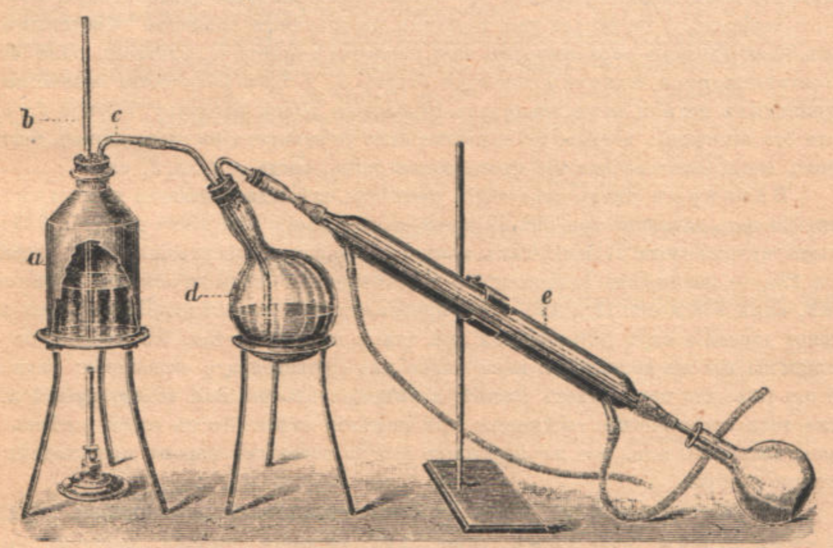
Здѣсь нужно еще упомянуть о томъ, что, когда наступаетъ максимумъ или минимумъ упругости пара, то составъ пара для этой точки одинаковъ съ составомъ жидкости, что можно доказать слѣдующими соображеніями: если предположить, что это было бы не такъ, то составъ жидкости во время испаренія измѣнился бы и, слѣ-

довательно, не могъ бы быть изображенъ абсциссою максимальной или минимальной точки. Но тогда и упругость ея пара не могла бы уже быть максимальной или минимальной.

Слѣдовательно, смѣсь двухъ жидкостей съ минимальной или максимальной точкой упругости пара перегоняется совершенно неизмѣнной, какъ простое вещество, если составъ ея соотвѣтствуетъ этой точкѣ.

Раздѣленіе смѣси жидкостей фракціонной перегонкой невыполнимо и тогда, когда точки кипѣнія составныхъ частей лежатъ слишкомъ близко одна къ другой, такъ какъ принципъ всего способа покоится на неодинаковой летучести составныхъ частей, вслѣдствіе чего одно вещество перегоняется раньше, чѣмъ другое. Если же у обоихъ веществъ почти одинаковыя точки кипѣнія, то упругость ихъ паровъ почти при одной и той же температурѣ достигаетъ атмосфернаго давленія, другими словами онѣ почти одинаково летучи. Поэтому и въ такомъ случаѣ нельзя съ успѣхомъ примѣнять способъ фракціонной перегонки.

23. ***Перегонка съ водянымъ паромъ.*** При приготовленіи органическихъ соединеній сначала получается сырой продуктъ, загрязненный иногда темно-окрашенными смолообразными примѣсями. Чтобы освободить отъ нихъ полученное соединеніе, иногда бываетъ очень удобно воспользоваться тѣмъ обстоятельствомъ, что многія вещества перегоняются съ водянымъ паромъ. Вещество перегоняютъ съ струею водяного пара, причемъ въ перегонной колбѣ остаются смолистыя примѣси. Фиг. 17 показываетъ этотъ способъ перегонки.



Фиг. 17.—Перегонка съ водянымъ паромъ.

Въ жестяномъ сосудѣ *a*, въ шейку котораго вставлены отводная трубка *c* и предохранительная *b*, нагрѣвается до кипѣнія вода, и образующійся паръ отводится въ колбу *d* по трубкѣ, доходящей до дна послѣдней; въ колбѣ *d* находится вещество, которое нужно перегнать. Когда пе-

регонка оканчивается, то въ *a* происходитъ уменьшеніе давленія, вслѣдствіе чего черезъ трубку *b* въ сосудъ входитъ воздухъ. Если бы не было предохранительной трубки *b*, то могло бы произойти перетягиванье жидкости изъ *d* въ *a*.

Перегонка съ водянымъ паромъ оказываетъ, кромѣ случаевъ очистки, хорошую услугу при раздѣленіи смѣсей веществъ, изъ которыхъ только нѣкоторыя перегоняются съ водянымъ паромъ. Дестиллятъ нерастворимыхъ въ водѣ веществъ имѣетъ молочно-мутный видъ, такъ какъ вещество находится въ водѣ въ видѣ взвѣшенныхъ въ водѣ капелекъ масла, при чемъ сейчасъ же сверху или снизу воды выдѣляется маслянистая жидкость.

При перегонкѣ съ водянымъ паромъ упругость смѣси паровъ равна внѣшнему давленію, такъ какъ вѣдь жидкость кипитъ. Если вещество не растворяется въ водѣ, то точка кипѣнія должна лежать ниже, чѣмъ точка кипѣнія наиболѣе низко кипящаго изъ двухъ взятыхъ веществъ (воды и органическаго вещества) при обыкновенномъ давленіи, такъ какъ ихъ парціальное давленіе необходимо ниже общаго давленія, равнаго давленію атмосферы. Поэтому перегонкой въ струѣ водяного пара достигаютъ того же, что и перегонкой при пониженномъ давленіи, а именно улетучиванья вещества при температурѣ болѣе низкой, чѣмъ его точка кипѣнія при обыкновенномъ давленіи.

Слѣдовательно, здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ какимъ-либо особеннымъ дѣйствіемъ водяного пара; возможность перегонки съ водянымъ паромъ обусловливается только тѣмъ, что вещество при 100° пріобрѣтаетъ уже замѣтное давленіе пара. Отъ этого же зависитъ и то, быстро или медленно перегоняется вещество съ водянымъ паромъ. Если давленіе пара вещества при перегонкѣ будетъ p_1, плотность пара его d_1 и соотвѣтствующія величины для воды будутъ p_2 и d_2, то количества совмѣстно перегоняемыхъ воды и вещества будутъ относиться другъ къ другу, какъ $p_1 d_1 : p_2 d_2$. Если это отношеніе велико, то вещество явно переходитъ съ небольшимъ количествомъ воды; обратное явленіе происходитъ тогда, когда $p_1 d_1 : p_2 d_2$ мало.

Валькеръ даетъ слѣдующій примѣръ: смѣсь нитробензола и воды кипитъ при 760 mm. давленія при 99°. Водяной паръ имѣетъ при этомъ давленіе 733 mm. а паръ нитробензола 27 mm. Такъ какъ молекулярный вѣсъ воды 18, а нитробензола 123, то количества одновременно перегоняемыхъ воды и нитробензола относятся, какъ $733 \times 18 : 27 \times 123$, т. е., приблизительно какъ 4 : 1. Несмотря на ничтожное давленіе пара нитробензола при точкѣ кипѣнія смѣси, это соединеніе перегоняется все же достаточно, какъ видно изъ приведеннаго отношенія; зависитъ это отъ того, что вода имѣетъ низкій, а нитробензолъ высокій молекулярный вѣсъ. Даже если органическое соединеніе при кипѣніи смѣси его съ водою имѣетъ давленіе только 10 mm., все же перегонка его съ водянымъ паромъ происходитъ достаточно быстро.

24. ***Для раздѣленія двухъ не смѣшивающихся жидкостей*** служитъ дѣлительная воронка (фиг. 18), сточная трубка которой снабжена краномъ. Этотъ же приборъ служитъ для извлеченія изъ водныхъ растворовъ веществъ, растворимыхъ также въ летучихъ, не смѣшивающихся съ водою жидкостяхъ, напр.: эфирѣ, нефтяномъ эфирѣ, хлороформѣ, сѣрнистомъ углеродѣ. Съ этой цѣлью вливаютъ водный растворъ въ дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира, хлорофор-

ма и т. д., затыкаютъ воронку стеклянной пробкой и сильно взбалтываютъ обѣ жидкости. Тогда растворенное въ водѣ вещество переходитъ частью въ эфиръ. Послѣ этого даютъ эфирному раствору отстояться сверху и, вынувъ пробку, выливаютъ черезъ кранъ воду. Затѣмъ эфирный растворъ сушатъ при помощи хлористаго кальція или другого водоотнимающаго вещества и въ заключеніе всего отгоняютъ эфиръ.



Фиг. 18. Дѣлительная воронка.

Извлеченіе это происходитъ быстрѣе тогда, когда вещество, которое нужно извлечь изъ воднаго раствора, трудно растворимо въ водѣ и легко въ эфирѣ; тогда многократнымъ повтореніемъ операціи со свѣжими порціями эфира извлекаютъ вещество изъ воды почти нацѣло. Въ противоположномъ случаѣ, если вещество легко растворимо въ водѣ и трудно въ эфирѣ, приходится производить взбалтыванье много разъ, но даже и тогда достигается только неполное извлеченіе.

Если два несмѣшивающихся между собою растворителя смѣшаны съ веществомъ, растворимымъ въ нихъ обоихъ, то послѣднее растворяется въ нихъ обоихъ и наступаетъ состояніе равновѣсія по закону Бертело, который говоритъ, что вещество дѣлится между обоими растворителями такъ, что его концентраціи въ обоихъ проявляютъ постоянныя свойства. Допустимъ, что въ количествѣ l перваго растворителя (воды) находится x_0 раствореннаго вещества; и если мы смѣшаемъ этотъ растворъ съ количествомъ m второго растворителя (эфира) и обозначимъ черезъ x_1 количество вещества, оставшееся въ первомъ растворителѣ, то получимъ уравненіе:

$$\frac{x_1}{l} = k \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \text{ или } x_1 = x_0 \left(\frac{k\,l}{m + k\,l}\right),$$

такъ какъ $\frac{x_1}{l}$ и $\frac{x_0 - x_1}{m}$ обозначаютъ двѣ концентраціи; k представляетъ собою постоянное отношеніе (коэффиціентъ распредѣленія).

Вторая операція съ такимъ же количествомъ m второго растворителя даетъ:

$$\frac{x_2}{l} = k \cdot \frac{x_1 - x_2}{m}$$

или, подставляя x_1 изъ перваго уравненія, имѣемъ:

$$x_2 = x_0 \left(\frac{k\,l}{m + k\,l}\right)^2$$

и для n-той операціи:

$$x_n = x_0 \left(\frac{k\,l}{m + k\,l}\right)^n,$$

то есть количество вещества, остающееся въ первомъ растворителѣ (водѣ), тѣмъ меньше, чѣмъ больше n и чѣмъ меньше дробь

$$\frac{k\,l}{m + k\,l},$$

т. е. чѣмъ больше m (количество эфира) и чѣмъ меньше k. Абсолютно полное из-

влеченіе недостижимо, такъ какъ величина $\left(\frac{k\,l}{m + k\,l}\right)^n$ можетъ неограниченно приближаться къ нулю, но не будетъ ему равна.

Примѣръ сдѣлаетъ эту формулу еще понятнѣе. Для примѣра выберемъ растворъ бензойной кислоты въ 1 литрѣ воды и зададимся вопросомъ, сколько нужно взбалтыватъ (смѣшивать) этотъ растворъ съ 200 куб. сант. эфира, чтобы извлечь приблизительно всю кислоту изъ воды. Итакъ, здѣсь $l = 1000$ куб. сант., $m = 200$ куб. сант.; изъ наблюденій дается, что круглымъ счетомъ $k = {}^1/_{80}$, т. е., слѣдовательно, въ состояніи равновѣсія концентрація бензойной кислоты въ эфирѣ равна 80, если въ водѣ она = 1. Если подставимъ эти величины въ формулы, то получится:

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{k\,l}{m + k\,l} = \frac{1000 \times {}^1/_{80}}{200 + 1000 \times {}^1/_{80}} = {}^1/_{17}.$$

Это показываетъ, что 200 куб. сант. эфира послѣ одного смѣшиванья оставляютъ въ водѣ всего ${}^1/_{17}$ общаго количества растворенной тамъ бензойной кислоты. Послѣ троекратной операціи, каждый разъ съ 200 куб. сант., въ водѣ останется только $({}^1/_{17})^3 = \frac{1}{4913}$ общаго количества кислоты, такъ что практически изъ воды будетъ извлечена вся кислота.

Для янтарной кислоты $k = 6$. Послѣ перваго извлеченія изъ 1 литра воднаго раствора кислоты 200 куб. сант. эфира въ водѣ остается $\frac{6000}{200 + 6000} = \frac{30}{31}$ всей растворенной въ водѣ кислоты, такъ что здѣсь только многократнымъ смѣшиваньемъ можно достичь полнаго истощенія воднаго раствора.

25. ***Выдѣленіе изъ смѣси твердыхъ веществъ*** покоится по большей части на ихъ различной растворимости. Если изъ двухъ веществъ одно не растворимо въ водѣ, а второе растворимо, то пріемъ очень простъ. Если же оба вещества растворимы въ растворителѣ, то приходится перейти къ фракціонной кристаллизаціи. Въ этомъ случаѣ смѣсь растворяютъ въ возможно меньшемъ количествѣ растворителя и даютъ раствору охладиться. Сначала выкристаллизовывается болѣе трудно растворимое вещество. Какъ только замѣчается выдѣленіе кристалловъ второго вещества, маточный растворъ сливаютъ; изъ него при дальнѣйшемъ охлажденіи или концентраціи раствора посредствомъ выпариванья кристаллизуется другое вещество. Повторяя эту операцію нѣсколько разъ, можно достигнуть полнаго раздѣленія веществъ. Иногда такое раздѣленіе очень



Фиг. 19. Фарфоровая воронка Бюхнера.

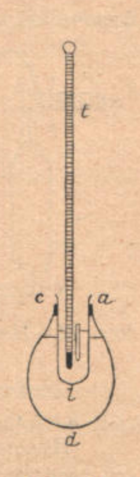
Фиг. 20. Отсосная банка.

трудно, если даже растворимости чистыхъ веществъ сильно разнятся одна отъ другой. Это происходитъ отъ того, что растворимость одного вещества можетъ сильно измѣняться отъ присутствія въ растворителѣ другого вещества. Какъ растворителями пользуются водой, спиртомъ, эфиромъ, уксусной кислотой, бензоломъ и т. д.

Отдѣленіе твердыхъ веществъ отъ жидкихъ производится посредствомъ фильтраціи въ Бюхнеровской воронкѣ съ разрѣженіемъ воздуха или безъ него (фиг. 19). „Отсасыванье“ можетъ производиться и въ стеклянной воронкѣ, въ которую кладется рѣшетчатая пластинка, на которую помѣщаются кружки фильтровальной бумаги. Тогда воронку насаживаютъ при помощи просверленной пробки на горлышко отсосной банки (фиг. 20), соединенной съ водянымъ насосомъ.

---

26. Изъ вышесказаннаго видно, какіе методы примѣняются для очищенія веществъ: твердыя вещества очищаются кристаллизаціей (повторной кристаллизаціей), жидкія — перегонкой. Показателемъ чистоты можетъ, строго говоря, разсматриваться неизмѣнность какой-нибудь физической постоянной при повторной операціи очищенія. Для сужденія о чистотѣ вещества прежде всего служитъ неизмѣнность точекъ *плавленія* или *кипѣнія*, такъ какъ эти величины легко опредѣлимы и уже ничтожное количество примѣсей оказываетъ на нихъ замѣтное вліяніе. Онѣ служатъ также очень часто для опредѣленія веществъ. Именно, если получено вещество, относительно котораго существуетъ предположеніе, что оно тождественно съ другимъ, уже извѣстнымъ соединеніемъ, то это предположеніе получаетъ сильную поддержку, если точки плавленія и кипѣнія полученнаго вещества совпадаютъ съ точками плавленія и кипѣнія извѣстнаго соединенія. Отсюда видно, что опредѣленіе точекъ кипѣнія и плавленія принадлежитъ къ числу употребительнѣйшихъ операцій органической химіи.



Фиг. 21. Опредѣленіе точки плавленія.

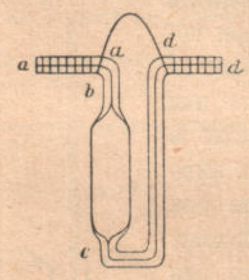
Доказательство тождества удается еще лучше, если вещество смѣшать съ тѣмъ веществомъ, тождество съ которымъ предполагается. Если предположеніе правильно, то точка плавленія остается для смѣси та же самая, что и для чистаго вещества.

Для опредѣленія точки плавленія помѣщаютъ немного вещества въ запаянную тонкостѣнную трубочку (фиг. 21) и прикрѣпляютъ ее къ термометру *t*, опущенному въ жидкость съ высокой точкой кипѣнія (оливковое масло, жидкій параффинъ, концентрированная сѣр-

ная кислота), находящуюся въ трубкѣ *alc*. Трубочку съ веществомъ смачиваютъ каплей этой жидкости и прикладываютъ къ термометру, причемъ она пристаетъ къ послѣднему; въ этомъ и состоитъ прикрѣпленіе. Сосудъ *alc* свободно привѣшивается въ стеклянной колбочкѣ *adc*, которая также наполнена масломъ. Если затѣмъ нагрѣвать *adc* на голомъ огнѣ, то *alc* нагрѣвается очень равномѣрно и наступленіе плавленія вещества можно наблюдать очень точно. Въ моментъ плавленія отсчитывается показаніе термометра.

Точку кипѣнія опредѣляютъ, доводя вещество до кипѣнія въ фракціонировочной колбѣ съ высокопоставленной отводной трубкой. При этомъ пользуются укороченнымъ термометромъ, вся нить котораго помѣщается въ пары кипящей жидкости. Для того, чтобы градусы не были слишкомъ мелки, употребляютъ такіе термометры, скала которыхъ охватываетъ небольшой температурный интервалъ (напр., 50°). Наборъ 6—7 такихъ термометровъ охватываетъ температуру отъ 0° до 360°.

27. Наряду съ опредѣленіемъ точекъ кипѣнія и плавленія для отлички органическихъ соединеній другъ отъ друга имѣетъ значеніе и опредѣленіе другихъ физическихъ постоянныхъ, напр., удѣльнаго вѣса. Для опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкостей пользуются пикнометромъ, употребительнѣйшая форма котораго показана на фиг. 22. Онъ состоитъ изъ двухъ толстостѣнныхъ капилляровъ *aab* и *ddc*, замыкающихъ широкую трубку *bc*. Концы *a a* и *d d* снабжены миллиметровой скалой. Сначала опредѣляютъ объемъ сосуда и объемъ между двумя мѣтками, наполняя его при одной и той же температурѣ до одной и той же мѣтки и взвѣшивая. Затѣмъ сосудъ наполняется жидкостью, удѣльный вѣсъ которой хотятъ опредѣлить, замѣчается положеніе менисковъ ея въ капиллярахъ и сосудъ взвѣшивается. Изъ этихъ данныхъ вычисляютъ искомое число.



Фиг. 22.—Пикнометръ.

Затѣмъ важную постоянную представляетъ величина вращенія плоскости поляризаціи.

Нѣкоторыя соединенія, напр., терпентинъ, сахарный растворъ и пр., обладаютъ свойствомъ вращать плоскость колебаній проходящаго черезъ нихъ поляризованнаго луча вправо или влѣво изъ ихъ первоначальнаго положенія. Соединенія, обладающія этимъ свойствомъ, называются оптически активными. Для измѣренія угла вращенія плоскости поляризаціи оптически активными соединеніями пользуются такъ называемымъ поляриметромъ; наиболѣе употребительнымъ является поляриметръ Липпиха (фиг. 23). Обращенный къ источнику свѣта конецъ *S* аппарата устроенъ такъ, что въ него можно вкладывать трубки съ жидкостями, служащія свѣтовымъ фильтромъ. Въ части *P* аппарата свѣтъ поляризуется, затѣмъ проходитъ черезъ трубку (положенную въ желобокъ *L*) строго опредѣленной длины (100—500 mm.), въ которую наливается испытуемая на оптическую активность жидкость или растворъ; часть *nF* служитъ для измѣренія величины вращенія. Вращеніе пропорціонально длинѣ трубки.

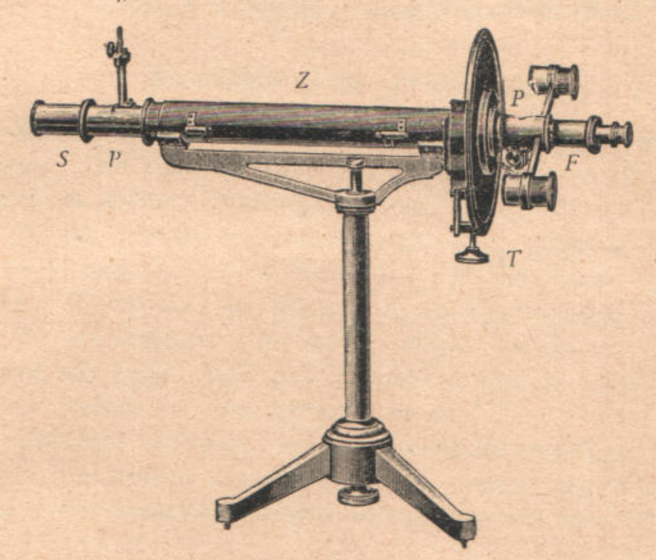
Величина вращенія, производимаго какимъ-нибудь соединеніемъ (уголъ вращенія) обозначается различнымъ образомъ. Даютъ, напримѣръ, величину вращенія, про-

изводимаго соединеніемъ при трубкѣ данной длины; это—уголъ, прямо отсчитываемый въ приборѣ. Онъ обозначается обыкновенно черезъ α. **Удѣльное вращеніе** выражается угломъ α, дѣленнымъ на произведеніе изъ длины трубки на удѣльный вѣсъ жидкости. Эта величина обозначается $[\alpha]$.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

гдѣ l—длина трубки (въ дециметрахъ) и d—удѣльный вѣсъ. Такимъ образомъ $[\alpha$ представляетъ собою способность вращенія вещества на единицу длины трубки (1 децим.) и для единицы вѣса, раздѣленной на единицу объема.

Величина вращенія зависитъ отъ цвѣта проходящихъ лучей. Во многихъ случаяхъ для измѣреній примѣняется натріевый свѣтъ, дающій въ спектроскопѣ желтую линію, обозначаемую черезъ D. Для выраженія этого пользуются символомъ $[\alpha]_D$.



Фиг. 23.—Поляриметръ Липпиха.

Если вещество обладаетъ слабой способностью вращенія или вслѣдствіе слабой растворимости его можно приготовить только очень слабый растворъ, во многихъ случаяхъ усиливаютъ вращеніе, прибавляя къ раствору борную или молибденовую кислоты или же урановыя соли. Вѣроятно, усиливающее дѣйствіе въ такихъ случаяхъ происходитъ вслѣдствіе образованія сложныхъ іоновъ.

Кромѣ опредѣленія вышеуказанныхъ свойствъ большое значеніе имѣютъ также опредѣленія теплоты сгоранія, показателя преломленія, электропроводности и т. д.

Дѣленіе органической химіи.

28. Углеродистыя соединенія дѣлятъ на два главные класса. Одинъ охватываетъ соединенія **жирнаго** ряда, другой—соединенія **ароматическаго** ряда.

Соединенія перваго класса называются также соединеніями жирнаго ряда или просто жирными, такъ какъ жиры растительнаго и животнаго царства принадлежатъ сюда; названіе другого ряда основано на томъ, что многія изъ его соединеній обладаютъ пріятнымъ запахомъ, ароматомъ.

Къ жирному ряду относятся всѣ соединенія, происходящія отъ ***метана*** CH_4; къ ароматическому ряду можно отнести соединенія, которыя связаны съ ***бензоломъ*** C_6H_6 или съ соединеніями, ему родственными. Дальше будетъ показано, что между соединеніями жирнаго и ароматическаго ряда существуетъ большая разница въ ихъ общихъ свойствахъ.

Первая часть.

Жирныя соединенія.

Насыщенные углеводороды.

29. Въ п. **28** было указано, что жирныя соединенія могутъ быть представлены, какъ производныя, дериваты, ***метана*** CH_4. Поэтому мы начнемъ съ изученія этого углеводорода.

Метанъ содержится въ выдѣляющихся изъ вулкановъ газахъ, выдѣляется въ угольныхъ шахтахъ и называется поэтому также рудничнымъ газомъ. Кромѣ того его называютъ также болотнымъ газомъ, потому что онъ содержится въ выдѣляющихся изъ болотъ газахъ. Онъ получается при сухой перегонкѣ каменнаго угля и представляетъ существенную составную часть свѣтильнаго газа.

Получить метанъ можно различными способами:

1) При помощи синтеза Бертло. Бертло пропускалъ смѣсь H_2S и CS_2 черезъ трубку съ раскаленной мѣдью; при этомъ происходитъ слѣдующій процессъ:

$$2H_2S + CS_2 + 4Cu = 4CuS + CH_4 .$$

Такъ какъ CS_2 и H_2S могутъ быть получены прямо изъ элементовъ, то эта реакція представляетъ собою синтезъ метана.

2) Возстановленіемъ окиси углерода или углекислоты посредствомъ водорода: $CO + 6H = CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 8H = CH_4 + 2H_2O$, реакціи, проходящія легко при каталитическомъ дѣйствіи мелкораздробленнаго (возстановленнаго) никкеля при 250—300°.

Точно такъ же можно произвести прямой синтезъ метана изъ водорода и углерода. При этомъ наступаетъ равновѣсіе и при 475° и 1 атмосферѣ общаго давленія получается 51% метана.

3) При смѣшеніи карбида алюминія съ водою:

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

О другихъ способахъ полученія см. п.п. **82** и **89**.

30. Физическія и химическія свойства. Метанъ представляетъ собою безцвѣтный горючій газъ безъ запаха, уд. в. 0,559 (воз-

духъ=1), превращающійся въ жидкость при 11^0 и 180 атмосферахъ давленія. Онъ кипитъ при—162^0 и плавится при—186^0. Мало растворимъ въ водѣ и нѣсколько больше въ спиртѣ, искровымъ разрядомъ разлагается на углеродъ и водородъ. Окисляющія вещества, какъ азотная, хромовая кислоты и т. д., или совсѣмъ не дѣйствуютъ на него или дѣйствуютъ очень медленно; не дѣйствуютъ на него также сѣрная кислота и крѣпкія щелочи. Метанъ горитъ слабо свѣтящимся пламенемъ и въ смѣси съ кислородомъ или атмосфернымъ воздухомъ ($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$) сильно взрываетъ при зажиганіи; такія смѣси получаются въ угольныхъ шахтахъ; именно онѣ бываютъ причиною рудничныхъ „взрывовъ". Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на метанъ, замѣщая въ немъ атомы водорода, при чемъ образуются галоидныя соединенія водорода, напр.:

$$CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl.$$

Эта замѣна одного атома другимъ (той же атомности) называется металепсіей, замѣщеніемъ. Если хлоръ или бромъ дѣйствуютъ въ избыткѣ, то конечнымъ продуктомъ является CCl_4 или CBr_4.

31. Существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, по своимъ общимъ химическимъ свойствамъ совершенно аналогичныхъ метану. Соединенія эти: ***этанъ*** C_2H_6, ***пропанъ*** C_3H_8, ***бутанъ*** C_4H_{10}, ***пентанъ*** C_5H_{12}, ***гексанъ*** C_6H_{14} и т. д. до ***пентатріаконтана*** $C_{35}H_{72}$. Ихъ формула можетъ быть представлена общимъ выраженіемъ C_nH_{2n+2}, которое годно и для формулы метана ($n = 1$). Подобно метану всѣ члены этого ряда трудно поддаются окисленію, не подвергаются дѣйствію концентрированной сѣрной кислоты и замѣщаютъ водородъ галоидами, образуя соединенія вида $C_nH_{2n+1}Cl$, $C_nH_{2n}Cl_2$ и т. д.

Высшіе члены этого ряда могутъ быть получены изъ низшихъ. Этанъ, напримѣръ, можетъ быть полученъ изъ метана замѣщеніемъ въ послѣднемъ одного атома галоидомъ и послѣдующимъ дѣйствіемъ на галоидозамѣщенное соединеніе металлическимъ натріемъ (реакція Вурца):

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Пропанъ можетъ быть полученъ по слѣдующему уравненію:

$$CH_3J + C_2H_5J + 2Na = C_3H_8 + 2NaJ;$$

или вообще: C_nH_{2n+2} дѣйствіемъ натрія на:

$$C_mH_{2m+1}J + C_pH_{2p+1}J,$$

гдѣ $m + p = n$.

Если, пользуясь этой реакціей, дѣйствовать на смѣсь C_2H_5J и CH_3J натріемъ, то получится не только $C_2H_5CH_3$, пропанъ, но также C_4H_{10} изъ $2C_2H_5J$ и C_2H_6 изъ $2CH_3J$; слѣдовательно, въ результатѣ получается три углеводорода. Это всегда происходитъ при такомъ синтезѣ.

Такъ какъ метанъ можно получить синтетическимъ способомъ, то вообще можно синтетически получить любое соединеніе типа C_nH_{2n+2}.

32. Номенклатура. Принадлежность углеводорода къ ряду C_nH_{2n+2} обозначается окончанiемъ „анъ".

Первые четыре члена этого ряда: метанъ, этанъ, пропанъ, бутанъ имѣютъ особыя названiя. Названiя остальныхъ образуются изъ греческихъ названiй чиселъ, соотвѣтствующихъ числу углеродныхъ атомовъ въ частицѣ каждаго изъ нихъ. Такъ, напримѣръ, C_8H_{18} называется *октаномъ*, $C_{12}H_{26}$—*додеканомъ*, $C_{31}H_{64}$—*гентрiаконтаномъ* и т. д.

Въ дальнѣйшемъ намъ придется часто разсматривать атомныя группы, которыя не могутъ быть получены въ свободномъ состоянiи и которыя можно представить, какъ полученныя изъ углеводородовъ типа C_nH_{2n+2} отнятiемъ одного водороднаго атома. Эти группы, называемыя иногда *углеводородными радикалами*, общая формула которыхъ, слѣдовательно, C_nH_{2n+2}, обозначаются замѣной въ названiи соотвѣтствующаго углеводорода окончанiя „анъ" окончанiемъ „илъ". Такъ группа CH_3 называется *метиломъ*, C_2H_5—*этиломъ*, C_3H_7—*пропиломъ*, C_4H_9—*бутиломъ*, $C_{12}H_{25}$—*додекиломъ* и т. д.

Сами углеводороды C_nH_{2n+2} называются насыщенными предѣльными углеводородами, такъ какъ они насыщены водородомъ, т. е. не могутъ больше присоединить къ своей молекулѣ ни одного атома водорода. Вслѣдствiе ихъ инертности въ химическомъ отношенiи ихъ называютъ также парафинами (продажный парафинъ представляетъ смѣсь высшихъ членовъ этого ряда); названiе парафинъ производится отъ словъ *parum affinis*, не имѣющiй сродства.

Весь рядъ называется иногда, по имени перваго члена его, рядомъ болотнаго газа.

33. Въ природѣ углеводороды ряда C_nH_{2n+2} встрѣчаются въ громадномъ количествѣ. Сырая американская нефть состоитъ изъ смѣси многихъ этихъ соединенiй отъ низшихъ членовъ до высшихъ. Посредствомъ фракцiонной перегонки изъ этой сырой нефти послѣ соотвѣтствующей обработки кислотами, щелочами и удаленiя примѣсей, не принадлежащихъ къ ряду C_nH_{2n+2}, получаются главнымъ образомъ три продукта. Самая летучая часть, перегоняющаяся между 40^0 и 150^0, носитъ названiя петролейнаго эфира, бензина или лигроина и содержитъ низшiе члены ряда, особенно C_6H_{14}, C_7H_{16} и C_8H_{18}.

Бензинъ имѣетъ широкое примѣненiе, какъ горючее для автомобилей и какъ растворитель жировъ, маселъ и смолъ; поэтому онъ служитъ также для чистки платья (химическая чистка).

Погонъ, перегоняющiйся между 150—300^0 представляетъ собою собственно петролеумъ (керосинъ), въ громадныхъ количествахъ идущiй для освѣщенiя и отопленiя.

Опасность пожара, связанная съ употребленіемъ керосина, не мала, такъ какъ 40—50% всѣхъ пожаровъ обусловливаются употребленіемъ керосина. То обстоятельство, что при паденіи керосинной лампы быстро вспыхиваетъ пожаръ, происходитъ отъ того, что употребляемый обыкновенно керосинъ содержитъ нѣкоторое количество летучихъ примѣсей, которыя уже при слабомъ нагрѣваніи, смѣшиваясь съ воздухомъ, образуютъ легко воспламеняющуюся газовую смѣсь паровъ. Напротивъ, если лампа налита керосиномъ, освобожденнымъ посредствомъ тщательной перегонки отъ летучихъ углеводородовъ, то она при опрокидываньи тухнетъ.

Поэтому съ полнымъ правомъ особенное значеніе при испытаніи керосина, предназначеннаго для цѣлей освѣщенія, придаютъ опредѣленію его температуры вспышки. Для опредѣленія этой температуры керосинъ нагрѣвается въ особомъ аппаратѣ и точно устанавливается температура, при которой происходитъ вспышка смѣси паровъ керосина съ воздухомъ, находящимся надъ керосиномъ. Температура, при которой вспыхиваетъ стоящій открыто на воздухѣ керосинъ отъ приближенія къ нему спички, лежитъ на нѣсколько градусовъ выше опредѣленной въ приборѣ. При погруженіи горящей спички въ хорошо очищенный керосинъ, имѣющій комнатную температуру, она тухнетъ. Самая низкая температура вспышки установлена въ Германіи въ 21°. Поэтому въ продажѣ имѣется керосинъ, обладающій температурой вспышки въ 22—24°, температура, которую керосинъ въ лампѣ легко можетъ пріобрѣсти въ теплую лѣтнюю погоду или въ томъ случаѣ, когда лампа поставлена близко къ печкѣ. Эти болѣе дешевые сорта употребляются громадной массой населенія и поэтому представляютъ значительную опасность пожаровъ. Опытомъ установлено, что керосинъ съ температурой вспышки около 40° представляетъ практически безопасный освѣтительный матеріалъ. Поэтому нужно стремиться къ повышенію законодательнымъ путемъ точки вспышки продажнаго керосина до 40°, какъ это уже сдѣлано въ нѣкоторыхъ государствахъ.

Тѣ части сырой нефти, которыя не перегоняются до 300° и остаются въ перегонномъ кубѣ, образуютъ в а з е л и н ъ—при обыкновенной температурѣ полумягкую, въ очищенномъ видѣ бѣлую массу, служащую въ фармаціи для приготовленія мазей. Затѣмъ вазелинъ употребляется для смазыванья металлическихъ вещей для предохраненія ихъ отъ окисленія и въ этомъ отношеніи онъ имѣетъ передъ маслами то преимущество, что послѣднія съ теченіемъ времени окисляются (горкнутъ) и разъѣдаютъ металлическія части, тогда какъ вазелинъ представляетъ собою нейтральное вещество и на воздухѣ не измѣняется.

П а р а ф ф и н ъ, какъ уже упомянуто, представляетъ собою смѣсь кипящихъ выше 300° членовъ ряда C_nH_{2n+2}. Въ нѣкоторыхъ сортахъ сырой нефти, напримѣръ, добываемой на Явѣ, эти высшіе члены имѣются въ значительномъ количествѣ, тогда какъ американская нефть содержитъ ихъ очень мало. Ж и д к і й п а р а ф ф и н ъ есть высококипящій продуктъ, получаемый при сухой перегонкѣ бураго каменнаго угля (лигнита). З е м л я н о й в о с к ъ или о з о к е р и т ъ, встрѣчающійся въ Галиціи, главнымъ образомъ состоитъ изъ параффина.

34. Заключающаяся внутри земли нефть, вѣроятно, образовалась различными путями; однимъ изъ условій образованія является дѣйствіе на жирныя соединенія высокой температуры при высокомъ давленіи. За эту гипотезу гово

рять опыты Энглера, которому удалось синтетическимъ путемъ посредствомъ перегонки ворвани при высокомъ давленіи получить жидкость, похожую на натуральную нефть.

Относительно происхожденія этихъ жировъ мнѣнія раздѣлились. По мнѣнію однихъ, они получились изъ остатковъ допотопныхъ животныхъ, богатыхъ жирами; но трудно объяснить скопленіе такихъ громадныхъ массъ нефти въ опредѣленныхъ только мѣстахъ. По другимъ допущеніямъ источникомъ образованія жировъ послужили діатомовыя водоросли. Въ предшествовавшія геологическія эпохи діатомовыя имѣли громадное распространеніе. Они вырабатываютъ особый видъ воска, который при перегонкѣ подъ давленіемъ даетъ нефть.

Другая гипотеза, предложенная Муассаномъ, приписываетъ происхожденіе нефти дѣйствію воды на карбиды нѣкоторыхъ металловъ, которые образуются подъ дѣйствіемъ высокой температуры въ вулканахъ. Конечно, большинство этихъ карбидовъ при разложеніи ихъ водою даютъ газообразные углеводороды, а именно метанъ и ацетиленъ; но если эти послѣдніе подвергнуть дѣйствію высокой температуры въ присутствіи водорода при каталитическомъ дѣйствіи мелкораздробленныхъ металловъ (желѣза и никкеля), то они даютъ похожую на нефть жидкость. Этимъ путемъ, измѣняя нѣсколько условія опыта, удалось уже искусственно получить смѣси углеводородовъ, напоминающія по своимъ свойствамъ различные сорта нефти: кавказскую, галицiйскую и американскую.

Гомологическіе ряды.

35. Формулы каждыхъ двухъ сосѣднихъ насыщенныхъ углеводородовъ отличаются другъ отъ друга на CH_2. Но это различіе—какъ сказано—оказываетъ очень малое вліяніе на химическія свойства. Органическія соединенія, формулы которыхъ отличаются одна отъ другой на CH_2 или на цѣлое, кратное этого выраженія, проявляютъ вообще большое сходство въ своихъ химическихъ свойствахъ и называются *гомологичными* [1]). Такія соединенія можно расположить правильно восходящими рядами, которые называются гомологическими рядами.

Легко видѣть, какое упрощеніе изученія является результатомъ введенія понятія гомологическихъ рядовъ. Вмѣсто того, чтобы изучать химическія свойства каждаго соединенія въ отдѣльности, при гомологическихъ рядахъ можно довольствоваться знакомствомъ съ однимъ членомъ, чтобы знать въ главныхъ чертахъ и свойства всѣхъ остальныхъ членовъ этого ряда. Мы говоримъ,—въ главныхъ чертахъ, такъ какъ каждый членъ гомологическаго ряда, кромѣ свойствъ, присущихъ и другимъ членамъ, обладаетъ еще особыми, индивидуальными свойствами. Въ предлагаемой книгѣ мы, за рѣдкими исключеніями, не будемъ останавливаться на изученіи этихъ индивидуальныхъ свойствъ, такъ какъ ихъ необходимо знать только при подробномъ, спеціальномъ изученіи органической химіи.

36. Физическія свойства членовъ гомологическаго ряда вообще измѣняются закономѣрно съ возрастаніемъ числа углеродныхъ ато-

[1]) ὁμόλογος—одинаковый, согласный.

мовъ въ ихъ частицѣ. Это приложимо, напр., къ точкѣ плавленія и кипѣнія, удѣльному вѣсу, растворимости и т. д. О точкахъ плавленія и кипѣнія вообще можно сказать, что онѣ становятся тѣмъ выше, чѣмъ выше въ гомологическомъ ряду стоитъ членъ ряда.

Въ качествѣ примѣра въ нижеприведенной таблицѣ приведены физическія постоянныя нормальныхъ членовъ (**40**) парафиноваго ряда.

Формула	Названіе	Точка плавленія	Удѣльный вѣсъ	Точка кипѣнія	
				найден.	вычисл.
CH_4	Метанъ	—186°	0.415 (при —164°)	—164°	—166,3°
C_2H_6	Этанъ	—172,1	0,446 („ 0°)	— 93	— 95,3
C_3H_8	Пропанъ	—	0,536 („ 0°)	— 45	— 43,1
C_4H_{10}	Бутанъ	—	0,600 („ 0°)	+ 1	— 0,4
C_5H_{12}	Пентанъ	—	0,627 („ +14°)	+ 36,3	+ 36,4
C_6H_{14}	Гексанъ	—	0,658 („ 20°)	68,9	68,9
C_7H_{16}	Гептанъ	—	0,683 („ 20°)	98,4	98,3
C_8H_{18}	Октанъ	—	0,702 („ 20°)	125,6	125,1
C_9H_{20}	Нонанъ	—51	0,718 („ 20°)	149,5	149,8
$C_{10}H_{22}$	Деканъ	—31	0,730 („ 20°)	173	172,8
$C_{11}H_{24}$	Ундеканъ	—26	0,774 при точкѣ кип.	194	194,3
$C_{12}H_{26}$	Додеканъ	—12	0,773 „ „ „	214,5	214,5
$C_{14}H_{30}$	Тетрадеканъ	+ 4	0,775 „ „ „	252,5	252,5
$C_{16}H_{34}$	Гексадеканъ	18	0,775 „ „ „	287,5	285,9
$C_{20}H_{42}$	Эйкозанъ	37	0,775 „ „ „	205[1])	—
$C_{21}H_{44}$	Генэйкозанъ	40	0,778 „ „ „	215	—
$C_{23}H_{48}$	Триэйкозанъ	48	0,779 „ „ „	234	—
$C_{31}H_{64}$	Гентріакозанъ	68	0,781 „ „ „	302	—
$C_{35}H_{72}$	Пентатріаконтанъ	75	0,782 „ „ „	302	—
$C_{60}H_{122}$	Гексаконтанъ	101	—	331	—

Это сопоставленіе показываетъ, что первые четыре члена при обыкновенной температурѣ представляютъ собою газы. Слѣдующіе члены до C_{16}—жидкости, а высшіе—твердыя тѣла. Въ то время, какъ метанъ не обладаетъ запахомъ, жидкіе углеводороды этого ряда имѣютъ характерный запахъ керосина. Твердые члены снова безъ запаха. Въ водѣ всѣ они нерастворимы.

Далѣе видно, что разность точекъ плавленія и кипѣнія сосѣднихъ членовъ ряда уменьшается съ возрастаніемъ числа углеродныхъ атомовъ. Это явленіе—почти общее для гомологическихъ рядовъ.

Эти разности представляютъ собою функцію абсолютной температуры точки кипѣнія; Сидней Юнгъ составилъ для нихъ эмпирическую формулу:

$$\Delta = \frac{144 \cdot 86}{T^{0 \cdot 0148 \sqrt{T}}},$$

[1]) При давленіи въ 15 m.m., также и слѣдующіе члены.

гдѣ Δ обозначаетъ разность точекъ кипѣнія двухъ сосѣднихъ членовъ гомологическаго ряда, а T—абсолютную температуру кипѣнія низшаго изъ нихъ. При помощи этой формулы вычислены точки кипѣнія, помѣщенныя въ шестомъ ряду вышеприведенной таблицы. Эта формула пригодна не только для даннаго гомологическаго ряда, но и для многихъ другихъ. Отклоненія вычисленныхъ температуръ отъ наблюдаемыхъ больше всего для низшихъ членовъ ряда. Для нѣкоторыхъ гомологическихъ рядовъ отклоненія эти даже для высшихъ членовъ таковы, что формула оказывается къ нимъ непримѣнимой; но въ такихъ случаяхъ можно по большей части показать, что въ жидкомъ состояніи происходитъ ассоціація молекулъ, т. е. молекулярный вѣсъ въ такомъ состояніи представляетъ двойное и болѣе кратное молекулярнаго вѣса даннаго соединенія въ газообразномъ состояніи.

Вышеприведенная формула пригодна для опредѣленія температуръ кипѣнія при нормальномъ давленіи въ 760 mm. Все же часто между абсолютными точками кипѣнія двухъ веществъ A и B при различныхъ давленіяхъ существуетъ простое отношеніе:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B},$$

гдѣ T и T' абсолютныя точки кипѣнія этихъ веществъ при какомъ угодно, но равномъ для обоихъ давленіи. Словесное выраженіе этой формулы: отношеніе абсолютныхъ точекъ кипѣнія при различныхъ давленіяхъ есть величина постоянная.

Изомерія и структура.

37. Для формулы CH_4 извѣстно только одно соединеніе, только метанъ. Точно такъ же извѣстно только одно соединеніе для формулы C_2H_6 и одно—для C_3H_8. Извѣстны два соединенія, обладающія формулой C_4H_{10}, три—формулой C_5H_{12}, пять—C_6H_{14} и т. д. Явленіе, когда два или нѣсколько качественно и количественно сходныхъ по своему составу соединеній обладаютъ различными физическими или химическими свойствами, называется изомеріей[1]); соединенія съ одинаковой формулой называются изомерными. Мы получимъ нѣкоторое объясненіе этого явленія, если разсмотримъ расположеніе атомовъ въ частицѣ.

При этомъ мы можемъ исходить изъ двухъ допущеній: во-первыхъ, что расположеніе атомовъ непрерывно мѣняется; тогда молекула могла бы быть представлена, какъ планетная система, распорядокъ которой измѣняется ежеминутно. Но при этомъ допущеніи изомерія была бы необъяснима: не понятно, почему, напримѣръ, четыре атома углерода и десять атомовъ водорода бутана должны образовать два различныхъ соединенія, если ихъ расположеніе неопредѣленно; вѣдь при этомъ допущеніи можно предполагать, что въ трилліонахъ молекулъ, содержащихся уже въ одномъ кубическомъ миллиметрѣ, могутъ образоваться всевозможныя расположенія атомовъ въ каждый данный моментъ.

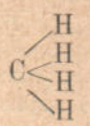
---

[1]) ἴσος—равный и μέρος—часть.

Изомерію можно объяснить только въ томъ случаѣ, если допустить, что атомы расположены въ частицѣ въ опредѣленномъ, неизмѣнномъ порядкѣ; тогда именно этимъ обстоятельствомъ мы и можемъ объяснить изомерію, относя ея происхожденіе на счетъ различнаго расположенія одинаковаго количества атомовъ однихъ и тѣхъ же элементовъ.

Дѣлая допущеніе о неизмѣнности положенія атомовъ въ частицѣ, мы не должны непремѣнно предполагать, что они неподвижны по отношенію другъ къ другу. Можно представить, что они движутся въ состояніи равновѣсія, не мѣняя при этомъ относительнаго взаимнаго расположенія.

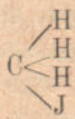
38. Если явленіе изомеріи ведетъ къ допущенію опредѣленнаго расположенія атомовъ въ частицѣ, то дальше необходимо отвѣтить на вопросъ, какъ расположены атомы въ частицѣ. Здѣсь исходнымъ пунктомъ является четырехатомность, тетравалентность углерода. Расположеніе атомовъ въ частицѣ метана должно быть представлено въ видѣ



т. е. четыре единицы сродства углероднаго атома удерживаютъ каждая по одному водородному атому. Это единственная возможность, такъ какъ въ этомъ соединеніи атомы водорода не могутъ быть связаны другъ съ другомъ, ибо ихъ единственная единица сродства уже насыщена присоединеніемъ къ углероду.

Теперь разсмотримъ, какое расположеніе атомовъ можетъ быть принято для этана C_2H_6.

Это вещество можетъ быть получено (**31**) дѣйствіемъ натрія на іодистый метилъ. Въ іодистомъ метилѣ CH_3J мы имѣемъ одинъ углеродный атомъ съ четырьмя единицами сродства, три одновалентныхъ атома водорода и одинъ одновалентный атомъ іода. Слѣдовательно, мы должны допустить, что какъ водородные атомы, такъ и атомъ іода присоединены къ углероду. Обозначая каждую изъ четырехъ единицъ сродства углероднаго атома чертой, мы сможемъ представить схематически формулу іодистаго метила въ видѣ:



Натрій дѣйствуетъ на іодистый метилъ, отнимая отъ двухъ частицъ его іодъ, при чемъ образуется этанъ. Отщепленіе іода имѣетъ слѣдствіемъ то, что единицы сродства углероднаго атома, удерживавшія раньше іодъ, дѣлаются свободными. При этомъ образуются двѣ группы:

$$\begin{matrix} H\diagdown \\ H-C- \\ H\diagup \end{matrix}.$$

Но такъ какъ формула этана C_2H_6, то единственной возможной группировкой атомовъ его частицы является та, которая получается при взаимной связи двухъ свободныхъ единицъ сродства метильныхъ группъ:

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ H & - C & - & C - & H \\ H & & & & H \end{matrix}.$$

Расположеніе атомовъ въ молекулѣ пропана можетъ быть найдено точно такимъ же путемъ. Мы видѣли (**31**), что пропанъ получается при дѣйствіи натрія на смѣсь галоидныхъ производныхъ метила и этила. Такъ какъ этанъ можетъ быть представленъ только что данной схемой, то галоидное производное этила можетъ быть только:

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ H & - C & - & C - & H \\ H & & & & X \end{matrix},$$

гдѣ X обозначаетъ атомъ галоида.

Если это галоидопроизводное этила въ смѣси съ іодистымъ метиломъ подвергнется обработкѣ натріемъ, то снова произойдетъ соединеніе остатковъ, откуда для пропана получается формула

$$\begin{matrix} & & H & & \\ H & & | & & H \\ H & - C - & C & - C - & H \\ H & & | & & H \\ & & H & & \end{matrix}$$

или короче $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Такія схемы, которыя выражаютъ расположеніе атомовъ въ молекулѣ, которыя, слѣдовательно, даютъ строеніе, структуру молекулы, называются структурными или конституціонными формулами.

39. Слѣдующій примѣръ показываетъ, какъ изомерія можетъ быть объяснена разностью структуры. Изъ пяти извѣстныхъ гексановъ есть одинъ, кипящій при 69^0 и имѣющій удѣльный вѣсъ 0,6583 при $20,9^0$, и другой съ точкой кипѣнія въ 58^0 и удѣльнымъ вѣсомъ въ 0,6701 при $17,5^0$. Первый получается дѣйствіемъ натрія на $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$—нормальный іодистый пропилъ. На основаніи вышесказаннаго мы должны приписать этому гексану формулу:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Но кромѣ нормальнаго іодистаго пропила, извѣстенъ другой, носящій названіе іодистаго изопропила. Оба соединенія легко перевести въ пропанъ. Если допустить, что изомерія обусловливается различнымъ расположеніемъ атомовъ въ молекулѣ, то мы придемъ къ выводу, что изомерія двухъ соединеній C_3H_7J зависитъ только отъ того,

что атомъ іода въ молекулѣ занимаетъ различныя мѣста. Ибо расположеніе атомовъ въ пропанѣ извѣстно, и іодистые пропилы отличаются отъ пропана только тѣмъ, что одинъ водородный атомъ его замѣщенъ іодомъ. Іодистый изопропилъ можетъ, слѣдовательно, имѣть только слѣдующую формулу:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3—C—CH_3, \\ | \\ J \end{array}$$

если нормальный іодистый пропилъ имѣетъ формулу: $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2J$.

Если дѣйствовать натріемъ на іодистый изопропилъ, то получается гексанъ съ точкой кипѣнія 58°. Отсюда нужно заключить, что структура его выражается формулой

$$\begin{array}{c} CH_3—CH—CH_3 \\ | \\ CH_3—CH—CH_3 \end{array} \quad \text{или иначе} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH{\cdot}CH<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}.$$

Поэтому этотъ гексанъ называется *диизопропиломъ*.

Углеродныя цѣпи.

40. На основаніи вышесказаннаго видно, что обстоятельства заставляютъ допустить связь углеродныхъ атомовъ между собою въ органическихъ соединеніяхъ. Связь эта очень прочна; мы уже видѣли, что насыщенные углеводороды противостоятъ сильнымъ химическимъ вліяніямъ. Свойство углеродныхъ атомовъ, связываясь между собою, образовать рядовое расположеніе многихъ атомовъ, углеродную цѣпь— какъ въ вышеописанныхъ гексанахъ—рѣзко отличаетъ ихъ отъ атомовъ всѣхъ другихъ элементовъ, такъ какъ послѣдніе или совсѣмъ не обладаютъ этой способностью или обладаютъ ею въ гораздо меньшей степени. Это свойство въ связи съ четырехвалентностью углероднаго атома и является причиной того, что количество углеродистыхъ соединеній гораздо больше, чѣмъ число соединеній всѣхъ остальныхъ элементовъ, взятыхъ вмѣстѣ.

Углеродная цѣпь такого вида, какъ она дана (**39**) для дипропила, называется нормальной. Ей противопоставляются развѣтвленныя цѣпи, примѣромъ которыхъ служитъ цѣпь диизопропила.

Такимъ образомъ въ нормальныхъ цѣпяхъ каждый углеродный атомъ соединенъ непосредственно самое большее съ двумя другими, тогда какъ въ развѣтвленныхъ цѣпяхъ есть углеродные атомы, связанные непосредственно съ тремя или четырьмя другими. Соединенія съ нормальной цѣпью отмѣчаются обыкновенно поставленною передъ названіемъ маленькой буквою *n*, а соединенія съ развѣтвленной цѣпью обозначаются, какъ изо или *i*-соединенія.

Объяснимъ здѣсь еще нѣкоторыя другія обозначенія. Если углеродный атомъ связанъ съ однимъ другимъ, то онъ называется первичнымъ, если онъ связанъ съ двумя другими, то называется вторичнымъ, съ тремя—третичнымъ и съ четырьмя—четвертичнымъ. Углеродный атомъ, стоящій въ концѣ цѣпи, называется конечнымъ. Для отличія углеродныхъ атомовъ цѣпи они нумеруются, при чемъ одинъ изъ конечныхъ атомовъ получаетъ номеръ 1.

$$\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_2}\cdot\underset{3}{CH_2}\cdot\underset{4}{CH_3}.$$

Часто конечный атомъ обозначается ω, связанный съ нимъ α, слѣдующій β и т. д.

Законъ четныхъ атомныхъ чиселъ. Число водородныхъ атомовъ въ предѣльныхъ углеводородахъ четное, вслѣдствіе общей ихъ формулы C_nH_{2n+2}. Всѣ другія органическія соединенія можно представить себѣ происшедшими путемъ замѣщенія этихъ водородныхъ атомовъ другими элементами или группами атомовъ, затѣмъ потерею четнаго числа водородныхъ атомовъ или тѣмъ и другимъ путемъ вмѣстѣ. Отсюда слѣдуетъ, что въ каждой углеродистой частицѣ сумма элементовъ съ нечетной валентностью (водородъ, галоиды, азотъ, фосфоръ и т. д.)—всегда четное число. Молекула соединенія съ эмпирическимъ составомъ $C_3H_2NO_2$ должна быть по меньшей мѣрѣ удвоена.

Число возможныхъ изомеровъ.

41. Четырехвалентность углероднаго атома и принципъ образованія атомныхъ цѣпей позволяютъ не только объяснить имѣющіеся изомеры, но и предвидѣть существованіе таковыхъ. Для соединенія C_4H_{10}, бутана, можно представить себѣ структурную формулу: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ точно такъ же, какъ и $CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_3$

Другихъ возможностей здѣсь нѣтъ. Для соединенія формулы C_5H_{12} возможны три структурныя формулы:

$$1)\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3;\quad 2)\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix};$$

$$3)\ \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}.$$

Для соединенія формулы C_6H_{14}—слѣдующія пять:

$$1)\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3;\quad 2)\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix};$$

$$3)\ CH_4\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_3;\quad 4)\ CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_3;$$

$$5)\ CH_3\cdot CH_2\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}.$$

Принимая вышеприведенныя положенія, мы напрасно пытались бы найти какія-либо структурныя формулы, кромѣ приведенныхъ.

Если бы удалось получить всѣ изомерныя соединенія, которыя можно предсказать этимъ способомъ, если бы при этомъ не удалось получить изомеровъ больше, чѣмъ предсказываетъ теорія и если бы, наконецъ, на основаніи синтеза и замѣщеній образующихся изомеровъ оказалось, что формулы ихъ соотвѣтствуютъ установленнымъ теоріей структурнымъ формуламъ, то это явилось бы сильной поддержкой правильности нашихъ исходныхъ положеній.

Все это, дѣйствительно, установлено въ огромномъ числѣ случаевъ.

Этимъ самымъ, наоборотъ, дается важное вспомогательное средство для опредѣленія структуры соединенія, ибо, если для него составить структурныя формулы, возможныя на основаніи вышеприведенныхъ принциповъ, то одна изъ нихъ должна будетъ выражать структуру вещества.

Однако во многихъ случаяхъ число изомеровъ, которые могли быть дѣйствительно получены, гораздо меньше числа теоретически возможныхъ. Причину этого нужно искать въ томъ, что число возможныхъ изомеровъ очень быстро растетъ вмѣстѣ съ числомъ углеродныхъ атомовъ въ соединеніи. Такъ вычислено, что для C_7H_{16} возможны 9 изомеровъ; для C_8H_{18}—18; для C_9H_{20}—35; для $C_{10}H_{22}$—72; для $C_{11}H_{24}$—159; для $C_{12}H_{26}$—355; для $C_{13}H_{28}$—802 и т. д. Химики не могутъ заняться только тѣмъ, чтобы получить, напримѣръ, всѣ 802 изомера съ формулой $C_{13}H_{28}$, такъ какъ есть другіе, болѣе важные, требующіе отвѣта вопросы; въ возможности получить всѣ эти изомеры въ принципѣ никто не сомнѣвался, такъ какъ методы полученія извѣстны, какъ мы видѣли выше, и вслѣдствіе этого при изслѣдованіяхъ нельзя ожидать какихъ-нибудь принципіальныхъ трудностей, развѣ только чисто экспериментальныхъ.

Физическія свойства изомерныхъ соединеній.

42. Изъ различныхъ изомеровъ нормальныя соединенія имѣютъ высшую точку кипѣнія. Это правило относится ко всѣмъ вообще гомологическимъ рядамъ.

Примѣръ. Точки кипѣнія изомеровъ гексана слѣдующія:

n-гексанъ	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	точка кипѣнія	69°
Метилдіэтилметанъ	$(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_3$	„ „	64°
Этилизобутилъ	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	„ „	62°
Діизопропилъ	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	„ „	58°
Триметилэтилметанъ	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot (C_2H_5)$	„ „	46°

Спирты, $C_nH_{2n+2}O$.

Способы полученія и структура.

43. Члены этого гомологическаго ряда могутъ быть получены дѣйствіемъ окиси серебра на галоидопроизводныя углеводородовъ жирнаго ряда:

$$C_nH_{2n+1}J + AgOH = C_nH_{2n+2}O + AgJ.$$

Съ этой цѣлью смѣшиваютъ по большей части іодопроизводное углеводорода съ влажной окисью серебра, растворенная въ водѣ часть котораго реагируетъ, какъ извѣстно, какъ гидроокись (ср. „Неорг. Хим." п. **246**). Образованіе спирта изъ іодистыхъ производныхъ происходитъ при нагрѣваніи ихъ съ большимъ количествомъ воды до 100^0:

$$C_2H_5J + H_2O = \underset{\text{Спиртъ}}{C_2H_6O} + HJ.$$

Если на спиртъ $C_nH_{2n+2}O$ подѣйствовать натріемъ, то изъ грамъ-молекулы спирта освобождается атомъ водорода и образуется соединеніе $C_nH_{2n+1}ONa$, называемое ***алкоголятомъ натрія***, разлагаемое водою на $NaOH$ и спиртъ. Натрій замѣщаетъ, слѣдовательно, одинъ атомъ водорода.

Ни этотъ металлъ, ни какой-либо другой не въ состояніи замѣнить болѣе одного атома водорода въ спиртѣ; если прибавить избытокъ натрія, то онъ не входитъ въ реакцію. Слѣдовательно, изъ всѣхъ водородныхъ атомовъ спирта только одинъ обладаетъ способностью замѣщаться натріемъ.

Если обработать спиртъ трех- или пятихлористымъ фосфоромъ, то получается хлоропроизводное:

$$3C_nH_{2n+2}O + PCl_3 = 3C_nH_{2n+1}Cl + H_3PO_3.$$

На основаніи этихъ данныхъ мы можемъ попытаться опредѣлить структуру спирта. Гидроокись (гидратъ окиси) серебра можетъ имѣть только структуру: Ag—O—H; двухвалентный атомъ кислорода связанъ съ одновалентными атомами серебра и водорода. Теченіе реакціи при смѣшеніи гидрата окиси серебра и іодистаго производнаго можно представить такъ, что съ одной стороны освобождается атомъ іода отъ группы C_nH_{2n+2}, а съ другой—атомъ серебра отъ гидроксильной группы OH. Слѣдовательно, группа C_nH_{2n+1} и гидроксилъ имѣютъ возможность соединиться освободившимися единицами сродства:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{J + Ag}OH \rightarrow C_nH_{2n+1}—OH.$$

Судя по этому способу образованія, спирты содержатъ гидроксильную группу. Оба вышеприведенныя свойства спиртовъ подтверждаютъ это. Если строеніе спиртовъ выражается формулой $C_nH_{2n+1}OH$, то видно, что всѣ водородные атомы ихъ связаны прямо съ углеродомъ, кромѣ одного, занимающаго въ частицѣ совершенно особенное положеніе, а именно: присоединеннаго къ кислородному атому, при чемъ послѣдній, въ свою

очередь, своей второй связью соединенъ съ атомомъ углерода. Нѣтъ ничего естественнѣе предположенія, что вмѣстѣ съ особеннымъ положеніемъ этотъ водородный атомъ обладаетъ и особеннымъ свойствомъ, именно тѣмъ, что онъ, единственный изъ всѣхъ остальныхъ, способенъ замѣщаться ѣдкими щелочами. Кромѣ того, изъ другого соединенія, которое безъ сомнѣнія содержитъ гидроксильную группу, натрій также вытѣсняетъ свободный водородъ: это соединеніе—вода, для которой невозможна иная формула кромѣ Н—О—Н.

То обстоятельство, что подъ дѣйствіемъ трех- и пятихлористаго фосфора спирты снова переходятъ въ хлористыя соединенія, также согласуется съ допущеніемъ гидроксильной группы въ ихъ частицѣ.

Уже изъ эмпирическихъ формулъ $C_nH_{2n+2}O$ и $C_nH_{2n+1}X$ видно, что галоидъ становится вмѣсто ОН. Можно представить себѣ, что при этомъ процессѣ гидроксильныя группы трехъ молекулъ спирта обмѣниваются на атомы хлора фосфорнаго соединенія:

$$3(C_nH_{2n+1}\cdot OH) + Cl_3P.$$

При конструированьи структурной формулы для соединеній $C_nH_{2n+2}O$, возможны только два случая, напр., для соединенія C_2H_6O: 1) $CH_3\cdot CH_2\cdot OH$; 2) $CH_3\cdot O\cdot CH_3$. Легко видѣть, что вторая структурная формула не можетъ быть формулой спирта, такъ какъ въ ней всѣ атомы водорода равнозначны, и поэтому она совершенно не отмѣчаетъ важнаго свойства спиртовъ. Точно такъ же съ этой формулой нельзя было бы согласовать дѣйствія окиси серебра на іодопроизводныя углеводородовъ или PCl_3 на спиртъ. Первая формула, напротивъ, объясняетъ это вполнѣ.

Выше мы вывели структуру алкоголей изъ ихъ свойствъ. Наоборотъ, структурныя формулы объясняютъ всѣ химическія свойства соединеній. Онѣ представляютъ собою краткое выраженіе этихъ свойствъ. Этимъ можно опредѣлить значеніе этихъ формулъ. Если на основаніи изученія нѣкоторыхъ свойствъ соединенія удалось установить его структурную формулу, то остальныя свойства этого соединенія можно вывести изъ этой формулы. Въ безчисленныхъ случаяхъ выведенныя такимъ образомъ свойства подтверждались непосредственными наблюденіями.

Номенклатура и изомерія.

44. Алкоголи этого гомологическаго ряда называются по заключающимся въ нихъ углеводороднымъ группамъ: метиловый, этиловый, пропиловый и т. д. алкоголь.

Изомерія здѣсь можетъ осуществляться тремя путями: 1) развѣтвленіемъ углеродныхъ цѣпей; 2) положеніемъ гидроксила и 3) отъ обѣихъ причинъ вмѣстѣ. Это видно изъ сопоставленія изомерныхъ алкоголей отъ C_3 до C_5.

Названіе	Формула	Точка кипѣнія	Уд. вѣсъ при 20° (d_4^{20})
Пропиловые алкоголи C_3H_8O			
1. Нормальный	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	97°	0,804
2. Изо	$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$	81	0,789
Бутиловые алкоголи $C_4H_{10}O$			
1. Нормальный первичный	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	117	0,810
2. Нормальный вторичный	$CH_3 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_3$	100	—
3. Изо	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$	107	0,806
4. Триметилкарбинолъ	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$	83	0,786
Амиловые алкоголи $C_5H_{12}O$			
1. Нормальный первичный	$CH_3(CH_2)_3 \cdot CH_2OH$	138	0,815
2. Изобутилкарбинолъ	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	131	0,810
3. Вторичный бутилкарбинолъ	$CH_3 \cdot CH(C_2H_5).CH_2OH$	128	—
4. Метилпропилкарбинолъ	$CH_3(CH_2)_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$	119	—
5. Метилизопропилкарбинолъ	$(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_3$	112,5	—
6. Диэтилкарбинолъ	$C_2H_5 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$	117	—
7. Диметилэтилкарбинолъ	$(CH_3)_2 \cdot C \cdot (OH) \cdot C_2H_5$	102	—
8. Третичный бутилкарбинолъ	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2OH$	112	—

Названія, оканчивающіяся на „карбинолъ“, показываютъ, что всѣ алкоголи можно разсматривать, какъ метиловый алкоголь (карбинолъ), въ которомъ водородные атомы, кромѣ гидроксильнаго, замѣщены углеродными группами. Такъ изобутиловый спиртъ можно было бы назвать также *изопропиловымъ карбиноломъ*, вторичный бутиловый спиртъ—*метилэтилкарбиноломъ* и нормальный бутиловый спиртъ—*n-пропилкарбиноломъ.*

Какъ видно изъ вышеприведенныхъ примѣровъ, *первичными* спиртами называются такіе, гидроксильная группа которыхъ связана съ первичнымъ углероднымъ атомомъ (**40**); *вторичными* или *третичными*—такіе, гидроксильная группа которыхъ присоединена къ вторичному или соотвѣтственно третичному углероднымъ атомамъ. Вообще соединенія называются первичными, вторичными или третичными, смотря по тому, получены ли они замѣщеніемъ водороднаго атома, соединеннаго съ первичнымъ, вторичнымъ или третичнымъ углероднымъ атомомъ.

Слѣдовательно, первичные спирты могутъ быть представлены общей формулой:

$$C_nH_{2n+1}—CH_2OH;$$

вторичные:

$$C_nH_{2n+1}—CHOH—C_mH_{2m+1}$$

и третичные:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \searrow \\ C_mH_{2m+1} \rightarrow C—OH. \\ C_pH_{2p+1} \nearrow \end{array}$$

Общія свойства спиртовъ.

45. Нѣкоторыя изъ физическихъ свойствъ можно видѣть изъ нижеприведенной таблицы, гдѣ показаны только нормальныя первичныя соединенія:

Названіе	Формула	Уд. вѣсъ *d*:	Точка кип.	Разность точекъ кип.
Метиловый спиртъ	CH_3OH	0,812	66°	
Этиловый спиртъ	C_2H_5OH	0,806	78	12°
Пропиловый спиртъ	C_3H_7OH	0,817	96,5	18,5
Бутиловый спиртъ	C_4H_9OH	0,823	116,7	20,2
Амиловый спиртъ	$C_5H_{11}OH$	0,829	137	20,3
Гексиловый спиртъ	$C_6H_{13}OH$	0,833	157	20
Гептиловый спиртъ	$C_7H_{15}OH$	0,836	175	18
Октиловый спиртъ	$C_8H_{17}OH$	0,839	194,5	19,5
Нониловый спиртъ	$C_9H_{19}OH$	0,842	213	18,5

Увеличеніе молекулы на группу CH_2 обусловливаетъ здѣсь почти постоянное повышеніе точки кипѣнія (**36**). Только для первыхъ членовъ ряда величина повышенія нѣсколько меньше.

Отсюда видно, что и здѣсь (какъ для углеводородовъ, п. **42**) нормальныя соединенія имѣютъ также высшую точку кипѣнія.

Низшіе спирты отъ C_1 до C_4 представляютъ собою подвижныя жидкости, средніе C_5—C_{11}—маслообразны, и высшія—при обыкновенной температурѣ тверды; всѣ они безцвѣтны, по крайней мѣрѣ, въ тонкихъ слояхъ. Въ толстыхъ слояхъ они окрашены въ желтоватый цвѣтъ и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше углеродныхъ атомовъ въ нихъ заключено. Первые члены C_1—C_3 смѣшиваются съ водой во всѣхъ отношеніяхъ. У высшихъ членовъ растворимость въ водѣ быстро падаетъ съ возрастаніемъ числа атомовъ углерода.

Низшіе члены обладаютъ виннымъ запахомъ; средніе пахнутъ неприятно, а высшіе твердые не имѣютъ никакого запаха.

Удѣльный вѣсъ всѣхъ меньше 1.

Метиловый спиртъ, $CH_3 \cdot OH$.

46. Это соединеніе, называемое также *древеснымъ спиртомъ*, получается въ большихъ количествахъ преимущественно при сухой перегонкѣ дерева въ желѣзныхъ ретортахъ при возможно медленномъ нагрѣваніи; лучше получать его обработкой дерева горячимъ генераторнымъ газомъ[1]) (смѣсъ CO и N_2). Продукты дестилляціи состоятъ изъ газовъ (главнымъ образомъ метанъ и водородъ), водянистой жидкости и смолы. Водянистая жидкость (сырой древесный уксусъ) содержитъ метиловый спиртъ, въ количествѣ 1—2%, но кромѣ него и многіе другіе продукты, среди нихъ уксусную кислоту (10%) и ацетонъ (0,5%). Уксусная кислота выдѣляется обработкой ѣдкой известью; метиловый спиртъ очищается фракціонной перегонкой или другими способами.

Онъ примѣняется въ техникѣ при приготовленіи анилиновыхъ красокъ, формальдегида, для денатурированья (**48**) продажнаго этиловаго спирта и т. д.

Метиловый спиртъ горитъ блѣдно-голубымъ пламенемъ и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ; при этомъ смѣшеніи происходитъ уменьшеніе объема и выдѣленіе теплоты. Физическія свойства его описаны въ п. **45**, точка плавленія—93,9°.

Этиловый спиртъ, $C_2H_5 \cdot OH$.

47. Этиловый спиртъ—обыкновенный продажный *винный спиртъ*, получаемый въ большихъ количествахъ сбраживаніемъ сахара и веществъ, содержащихъ сахаръ, состава $C_6H_{12}O_6$. Подъ вліяніемъ каталитическаго вещества *цимазы*, которое выдѣляется дрожжевыми грибками (Saccharomycetes), эти вещества расщепляются на углекислоту и спиртъ по формулѣ (см. п. **232**):

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

По этой формулѣ реагируетъ почти 95% глюкозы. Вмѣстѣ со спиртомъ при этомъ получаются побочные продукты: *глицеринъ*, *янтарная кислота* и различные высшіе спирты того же ряда, именно амиловые, при чемъ послѣдніе получаются, вѣроятно, не изъ глюкозы, а изъ бѣлковыхъ веществъ, содержащихся въ исходномъ матеріалѣ. См. п. **200**.

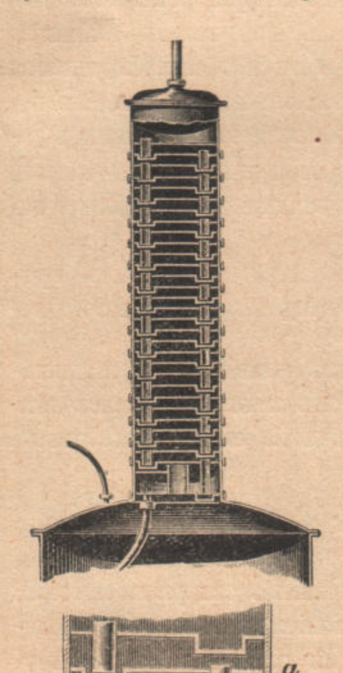
Для техническаго полученія спирта исходнымъ матеріаломъ берутъ не чистые виды сахара (это было бы слишкомъ дорого), а матеріалъ, богатый крахмаломъ $(C_6H_{10}O_5)_x$, напр., картофель или зрѣлый зерновой хлѣбъ: дѣйствіемъ *энзимъ* (такъ наз. неоформленныхъ ферментовъ, п. **232**) крахмалъ переводятъ въ мальтозу, которая, присоединяя 1 частицу воды, расщепляется на 2 частицы глюкозы:

---

[1]) Генераторный газъ получается при пропусканіи воздуха надъ тлѣющими углями.

$$\underset{\text{Мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{21}} + H_2O = \underset{\text{Глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Энзима, подъ дѣйствіемъ которой происходитъ сахарификація или обсахариванье, переходъ крахмала въ мальтозу, называется *діастазомъ*; онъ получается изъ *солода*, приготовляемаго искусственнымъ проращиваньемъ зерновыхъ хлѣбовъ. Для переведенія крахмала посредствомъ діастаза въ мальтозу приготовляютъ сначала „*сусло*". При картофелѣ работу ведутъ слѣдующимъ образомъ: картофель распаривается подъ давленіемъ водянымъ паромъ въ 140—150° въ жидкій однообразный кисель, а затѣмъ къ этому киселю прибавляютъ діастаза въ формѣ солода. При температурѣ 60—62° превращеніе въ мальтозу происходитъ нацѣло въ теченіе 20 мин.



Фиг. 24.— Колонна (перегонный аппаратъ). *a* три отдѣленія. (Разрѣзъ).

Къ раствору мальтозы прибавляютъ дрожжей и ведутъ броженіе при 33°.

Изъ перебродившаго сусла постепенной перегонкой, при помощи такъ называемыхъ колонныхъ аппаратовъ (фиг. 24), получается 90% спиртъ (алкоголь), хотя концентрація его въ перебродившемъ суслѣ не превосходитъ 18%. Остающаяся послѣ перегонки жидкая масса, *барда*, представляетъ собою очень цѣнное кормовое средство, такъ какъ за исключеніемъ перешедшаго въ спиртъ крахмала содержитъ всѣ неизмѣненныя броженіемъ питательныя вещества картофеля, а именно бѣлки.

Полученный „сырой спиртъ" подвергается новой тщательной перегонкѣ (ректификаціи), при чемъ получается спиртъ въ 96 объемныхъ процентовъ. Вышекипящія фракціи образуютъ маслянистую съ непріятнымъ запахомъ жидкость, называемую сивушнымъ масломъ; оно состоитъ, главнымъ образомъ, изъ высшихъ гомологовъ этиловаго спирта, а именно изъ амиловаго спирта.

Спиртные напитки дѣлятся на двѣ группы, а именно: перегнанные и неперегнанные. Къ первымъ принадлежатъ: водка (спиртъ въ 40—50%), можжевеловая водка (спиртъ, перегнанный съ можжевеловыми ягодами), коньякъ (получаемый перегонкой вина) и т. д., къ вторымъ относятся: пиво 3—6% спирта), вино (8,5—10% спирта), мадера (21% спирта) и т. д.

48. Продажный спиртъ (алкоголь) всегда содержитъ воду; чтобы получить изъ него безводный или абсолютный спиртъ (алкоголь), къ высокопроцентному спирту прибавляютъ столько негашеной извести, чтобы куски ея выставлялись надъ уровнемъ жидкости, и затѣмъ оставляютъ сосудъ постоять нѣсколько дней, или въ теченіе нѣсколькихъ часовъ нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ, а затѣмъ отгоняютъ спиртъ. Легче и съ меньшими потерями абсолютный спиртъ получается нагрѣваніемъ высокопроцентнаго спирта съ небольшимъ количествомъ негашеной извести въ герметически закрывающемся котлѣ до 100° въ теченіе нѣсколькихъ часовъ.

Если хотятъ изъ разведеннаго спирта получить высокопроцентный, то сначала нужно концентрировать его посредствомъ перегонки на водяной банѣ. Того же можно достигнуть прибавленіемъ твердаго поташа до насыщенія раствора. При этомъ жидкость дѣлится на два слоя—нижній, водный и верхній, спиртовый, содержаніе спирта въ которомъ достигаетъ 91,5 объемныхъ процентовъ.

Абсолютный спиртъ—легко воспламеняющаяся, безцвѣтная жидкость съ своеобразнымъ запахомъ. Онъ кипитъ при 78° и затвердѣваетъ при —111,8°, горитъ блѣдноголубымъ, слабо свѣтящимся пламенемъ, гигроскопиченъ и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ; при смѣшеніи происходитъ уменьшеніе объема и выдѣленіе теплоты. Наибольшее уплотненіе происходитъ при смѣшеніи 52 объемовъ спирта съ 48 объемами воды. Если смѣшеніе происходило при температурѣ въ 20°, то вмѣсто 100 объемовъ смѣси получается только 96,3.

Для того, чтобы убѣдиться въ томъ, что спиртъ дѣйствительно безводенъ, опредѣляютъ его удѣльный вѣсъ, физическую постоянную, которая для жидкостей принимается часто какъ главный признакъ чистоты ихъ. Очень удобный и чувствительный способъ опредѣленія въ спирту слѣдовъ воды описанъ въ п. **74**.

То обстоятельство, что для индустріи и государства необходимо очень часто опредѣлять содержаніе спирта въ водныхъ растворахъ, побудило нѣкоторыхъ ученыхъ, между прочимъ Баумхауера и Менделѣева, выработать особыя таблицы, при помощи которыхъ, на основаніи удѣльнаго вѣса и температуры такой смѣси, можно вычислить содержаніе въ ней спирта. Въ таблицахъ даны удѣльные вѣса водныхъ растворовъ для содержанія спирта отъ 0 до 100% съ промежутками въ 1% и для температуръ отъ 0 до 30° съ интервалами въ 1°. Удѣльный вѣсъ опредѣляется по большей части ареометромъ.

Въ торговлѣ содержаніе спирта въ водныхъ растворахъ опредѣлялось раньше объемными процентами по спиртомѣру Траллеса. Съ 1888 г. вездѣ введены спиртомѣры, которые показываютъ содержаніе спирта въ смѣси при нормальной температурѣ въ 15° въ вѣсовыхъ %.

Спиртъ употребляется, главнымъ образомъ, какъ напитокъ. Большій или меньшій вредъ отъ его употребленія зависитъ отъ степени чистоты; вкусу его особенно вредитъ примѣсь сивушнаго масла. Въ индустріи спиртъ употребляется для приготовленія лаковъ, политуръ, красокъ, какъ исходный матеріалъ для фармацевтическихъ препаратовъ (хлороформъ, хлоралъ, іодоформъ) и т. д. Затѣмъ онъ примѣняется, какъ топливо, и употребляется для сохраненія анатомическихъ препаратовъ. Въ лабораторіяхъ спиртъ находитъ самое широкое примѣненіе, какъ прекрасный растворитель громаднаго количества органическихъ соединеній. Спиртъ, предназначенный не для питья, а для иныхъ цѣлей, путемъ прибавленія указанныхъ закономъ веществъ дѣлается негоднымъ къ потребленію (денатурируется); въ такомъ видѣ онъ освобождается отъ акциза.

Въ Германіи денатурированіе производится посредствомъ прибавленія древеснаго спирта и пиридина; но для техническихъ цѣлей примѣняются и другія денатурирующія средства.

Реакціей на спиртъ служитъ образованіе іодоформа при прибавленіи къ спирту раствора ѣдкаго кали и іода (152).

Пропиловые спирты, C_3H_8O.

49. Имѣются два пропиловыхъ спирта; одинъ, нормальный, кипитъ при 97^0 и имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,804; другой кипитъ при 81^0 и обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ въ 0,789. На основаніи вышеприведенныхъ положеній возможны только два изомера, именно:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \qquad\qquad CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

Нормальный пропиловый спиртъ — Изопропиловый спиртъ

Является вопросъ, какая структурная формула соотвѣтствуетъ высококипящему и какая низкокипящему пропиловому спирту. Отвѣтъ на этотъ вопросъ даетъ реакція окисленія. Изъ обоихъ спиртовъ при окисленіи получаются соединенія C_3H_6O, но неодинаковыя для обоихъ; ибо при дальнѣйшемъ окисленіи соединенія C_3H_6O (пропіоновый альдегидъ), полученнаго изъ спирта съ высшей точкой кипѣнія, получается соединеніе $C_3H_6O_2$, называемое пропіоновой кислотой, въ то время, какъ изъ другого соединенія C_3H_6O (ацетонъ) образуются углекислота и уксусная кислота:

$$C_3H_8O \text{ (точка кип. } 97^0) \rightarrow C_3H_6O \rightarrow C_3H_6O_2$$

Пропилов. сп. — Пропіонов. альдег. — Пропіонов.кисл.

$$C_3H_8O \text{ (точка кип. } 81^0) \rightarrow C_3H_6O \rightarrow CO_2 + C_2H_4O_2.$$

Пропилов. сп. — Ацетонъ — Уксусн. кисл.

Пропіоновая кислота имѣетъ строеніе $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$; структура ацетона $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$; ниже это будетъ доказано. Отсюда видно, что только формула нормальнаго спирта допускаетъ образованіе соединенія со строеніемъ пропіоновой кислоты. Ибо это образованіе можно объяснить замѣщеніемъ двухъ атомовъ водорода въ пропиловомъ спиртѣ однимъ атомомъ

кислорода. Но это замѣщенiе только въ пропиловомъ спиртѣ можетъ вести къ образованiю соединенiя съ строенiемъ пропiоновой кислоты. Съ другой стороны отнятiе двухъ атомовъ водорода изъ C_3H_8O только при такой структурной формулѣ, какая дана для изопропиловаго спирта, можетъ повести къ соединенiю со структурою ацетона. Слѣдовательно, спиртъ съ высшей точкой кипѣнiя долженъ имѣть нормальное строенiе, а спиртъ съ низкой точкой кипѣнiя долженъ быть изопропиловымъ.

Вообще первичные и вторичные спирты различаются по своему отношенiю къ окисленiю.

Согласно приведеннымъ въ п. **44** общимъ формуламъ, во всѣхъ первичныхъ спиртахъ имѣется группа CH_2OH, которая можетъ превратиться при окисленiи въ характерную для кислотъ группу $—C\leqslant^{O}_{OH}$ (карбоксильную группу); во всѣхъ же вторичныхъ спиртахъ имѣется группа $—C\langle^{H}_{OH}$, которая при отщепленiи двухъ атомовъ водорода даетъ группу $—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—$, характерную для кетоновъ (гомологи ацетона).

Слѣдовательно, при окисленiи первичные спирты даютъ *кислоты* съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, а вторичные—*кетоны* съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ еще и нѣчто иное. При переходѣ нормальнаго пропиловаго спирта въ пропiоновую кислоту и при образованiи ацетона изъ изопропиловаго спирта (алкоголя) окисленiе происходитъ на томъ же атомѣ углерода, который уже связанъ съ кислородомъ. Окисленiе всегда идетъ именно такимъ образомъ; можно принять, какъ общее правило, слѣдующее положенiе: если какое-нибудь органическое соединенiе подвергнуть окисленiю, то оно произойдетъ въ частицѣ на томъ мѣстѣ, гдѣ уже имѣется кислородъ, или, какъ часто выражаются, гдѣ окисленiе уже началось.

Нормальный пропиловый спиртъ можетъ быть полученъ перегонкой сивушнаго масла. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ непрiятнымъ запахомъ и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношенiяхъ; изопропиловый спиртъ также жидкость, но не содержится въ сивушномъ маслѣ. Онъ получается возстановленiемъ ацетона.

Бутиловые спирты, $C_4H_{10}O$.

50. Извѣстны четыре бутиловыхъ спирта, т. е. такое ихъ количество, какое возможно по структурной теорiи. Возможныя структурныя

формулы уже даны въ п. **44**. Здѣсь мы еще разъ разсмотримъ, выражаютъ ли онѣ дѣйствительно свойства четырехъ изомеровъ. Изъ этихъ спиртовъ два, именно съ точками кипѣнія 117° и 107° даютъ при окисленіи кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода. Слѣдовательно, они должны имѣть строеніе 1 и 3, такъ какъ въ обѣихъ имѣется группа $CH_2 \cdot OH$. По основаніямъ, которыя будутъ изложены дальше, алкоголю, кипящему при 117°, приписывается 1 структурная формула, а кипящему при 107°—3 структурная формула. Третій бутиловый спиртъ, имѣющій точку кипѣнія 100°, можно перевести окисленіемъ въ кетонъ съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, что выражается 2 структурной формулой. Наконецъ четвертый представляетъ при обыкновенной температурѣ твердое тѣло, плавится при 25,5° и кипитъ при 83°.

Вслѣдствіе того, что изъ четырехъ теоретически возможныхъ формулъ три относятся къ тремъ вышеописаннымъ спиртамъ, для послѣдняго остается только одна структурная формула, формула третичнаго спирта. Эта формула, отнесенная путемъ исключенія другихъ соединеній, къ спирту, имѣющему точку плавленія 25,5°, въ самомъ дѣлѣ даетъ представленіе о его химическихъ свойствахъ. Именно, при окисленіи его не получается ни кислоты, ни кетона съ четырьмя атомами углерода; молекула сразу расщепляется на молекулы съ меньшимъ числомъ углеродныхъ атомовъ. Если припомнить, что спиртъ долженъ имѣть группу $—CH_2 \cdot OH$, чтобы дать при окисленіи кислоту съ такимъ же количествомъ атомовъ углерода, или группу $—C\begin{smallmatrix}/H \\ \backslash OH\end{smallmatrix}$, чтобы дать кетонъ съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ, то мы увидимъ, что ни одно изъ этихъ соединеній не можетъ быть получено изъ третичнаго спирта. Слѣдовательно, если и здѣсь окисленіе начнется, какъ это всегда бываетъ, у того атома углерода, съ которымъ уже связанъ кислородъ, то молекула тотчасъ же должна распасться.

Вышесказанное относится ко всѣмъ третичнымъ спиртамъ; слѣдовательно, въ окисленіи мы имѣемъ средство для распознаванія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ. Это полученіе мы можемъ формулировать такъ:

Первичный спиртъ даетъ при окисленіи кислоту съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ; вторичный спиртъ даетъ при окисленіи кетонъ съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода; при окисленіи третичнаго спирта частица его распадается съ образованіемъ соединеній, изъ которыхъ каждое содержитъ меньшее число атомовъ углерода въ частицѣ.

Существуетъ еще нѣсколько другихъ способовъ различать первичные, вторичные и третичные спирты. Простѣйшимъ является способъ, основанный на разложенiи спиртовъ при нагрѣванiи. Первичные спирты выносятъ безъ разложенiя температуру въ 360° (точка кипѣнiя антрацена), при которой вторичные спирты распадаются. Они въ свою очередь выносятъ безъ разложенiя температуру въ 218° (точка кипѣнiя нафталина), при которой распадаются третичные.

Итакъ, для того, чтобы узнать, представляетъ ли данный спиртъ собою первичный, вторичный или третичный спиртъ, опредѣляютъ плотность его паровъ при двухъ указанныхъ температурахъ; смотря по тому, нормальна она или нѣтъ, сейчасъ же можно опредѣлить, съ какимъ видомъ спирта мы имѣемъ дѣло.

Амиловые спирты, $C_5H_{12}O$.

51. Спирты съ пятью атомами углерода называются *амиловыми*. Это—жидкости съ непрiятнымъ запахомъ.

У одного изъ этихъ спиртовъ наблюдается замѣчательный случай изомерiи. Выше мы видѣли, какое представленiе о расположенiи атомовъ въ частицѣ могутъ дать показанiя изомерiи. При тщательномъ изученiи свойствъ соединенiя можно изъ всѣхъ структурныхъ формулъ, которыя возможны для даннаго молекулярнаго состава, установить одну, исключая всѣ остальныя. Наоборотъ, опредѣленная структурная формула можетъ быть годной только для одного соединенiя, такъ какъ структурная формула представляетъ собою выраженiе для вполнѣ опредѣленнаго комплекса свойствъ; если комплексы эти не одинаковы для двухъ соединенiй,—это должно быть видно по ихъ формуламъ.

Однако извѣстны три различныхъ изомера упомянутаго карбинола, которымъ послѣ самаго тщательнаго изученiя приходится приписать одну и ту же структурную формулу (I). Формула эта:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Эта структурная формула вытекаетъ между прочимъ изъ того, что эти алкоголи при окисленiи даютъ кислоту, структура которой легко можетъ быть установлена синтезомъ (**166**). Три амиловыхъ спирта этого строенiя имѣютъ одинаковыя химическiя свойства, ихъ физическiя свойства также почти одни и тѣ же, но именно по одному изъ послѣднихъ они рѣзко отличаются другъ отъ друга: если пропустить прямолинейно поляризованный лучъ черезъ слой каждаго изъ этихъ изомеровъ, то плоскость поляризацiи его вращается однимъ изъ нихъ вправо, другимъ—влѣво, а при прохожденiи черезъ третiй остается неизмѣненной; спирты эти оптически активны (**27**,2).

Активный амиловый спиртъ сивушнаго масла (47) обладаетъ лѣвымъ вращенiемъ $[\alpha]_D = -5{,}90^\circ$. Онъ отличается отъ изобутилкарбинола запахомъ и тѣмъ, что не вызываетъ кашля, какъ послѣднiй.

Такъ какъ различiе этихъ оптически активныхъ соединенiй здѣсь и въ другихъ подобныхъ случаяхъ зависитъ только отъ физической посто-

янной, тогда какъ химическія свойства ихъ одинаковы, то можетъ явиться вопросъ, не имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ чисто *физическимъ* различіемъ, обусловленнымъ различнымъ расположеніемъ *молекулъ*, какъ это приходится допустить для диморфныхъ и под. тѣлъ. Два обстоятельства говорятъ противъ этого. Во-первыхъ, то, что различное расположеніе молекулъ мыслимо только въ твердыхъ тѣлахъ, потому что только въ нихъ молекулы могутъ имѣть опредѣленное положеніе по отношенію другъ къ другу, тогда какъ молекулы газовъ и жидкостей, какъ принимаютъ, движутся свободно; но оптическая активность существуетъ и у нихъ. Для жидкостей можно было бы еще сдѣлать допущеніе, что въ нихъ свободно движутся не отдѣльныя молекулы, а цѣлые конгломераты расположенныхъ въ извѣстномъ порядкѣ молекулъ. Если бы причиной оптической активности было это обстоятельство, то мелкія оптически активныя тѣла, будучи переведены въ парообразное состояніе, при нормальной плотности паровъ не вращали бы плоскость поляризаціи луча. На самомъ дѣлѣ вращеніе это происходитъ, какъ это показалъ Біо, а затѣмъ Гернецъ. Здѣсь о различномъ расположеніи *молекулъ* не можетъ быть и рѣчи, такъ какъ въ парѣ нормальной плотности каждая молекула двигается отдѣльно.

Во-вторыхъ, оптическая активность остается и у дериватовъ активныхъ веществъ.

Отсюда вытекаетъ важный выводъ, что вращеніе плоскости поляризаціи жидкими и растворенными веществами должно имѣть причиной строеніе самой молекулы. Вмѣстѣ съ тѣмъ возникаетъ вопросъ, какой особенностью строенія молекулы обусловливается оптическая активность. Дальнѣйшее разсмотрѣніе посвящено выясненію этого вопроса.

Лѣвовращающій амиловый спиртъ, структурная формула котораго, какъ дано выше:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH_2OH \end{matrix},$$

можетъ быть обработкою газообразнымъ іодоводородомъ превращенъ въ *іодистый амилъ*, для котораго, слѣдовательно, получается формула:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH_2J \end{matrix}.$$

Это соединеніе оптически активно. Если іодистый амилъ обработаетъ водородомъ *in statu nascendi*, то атомъ іода замѣнится атомомъ водорода и получится пентанъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Это соединеніе оптически не активно. Но если іодистый амилъ смѣшать съ іодистымъ этиломъ и эту смѣсь обработать натріемъ, то образуется гептанъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

оптически активное вещество.

Если мы попытаемся найти, чѣмъ отличаются этихъ три активныхъ оптически соединенія отъ оптически неактивнаго пентана, то увидимъ, что только въ этомъ послѣднемъ съ среднимъ углеродным атомомъ связаны двѣ одинаковыхъ (метильныхъ) группы, тогда какъ въ остальныхъ трехъ соединеніяхъ всѣ четыре группы, связанныя съ среднимъ углероднымъ атомомъ, различны.

52. Вант'Гоффъ открылъ, что вообще въ оптически активныхъ соединеніяхъ имѣется по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ углерода, связанный съ четырьмя различными атомами или атомными группами. Такой углеродный атомъ онъ назвалъ „ассиметричнымъ“.

Выше мы уже говорили, что существуетъ три амиловыхъ спирта съ одинаковой структурной формулой, изъ которыхъ одинъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, другой—влѣво и третій неактивенъ. Существованіе трехъ такихъ изомеровъ при наличности одного ассиметричнаго углероднаго атома представляетъ общее явленіе: изъ двухъ оптически активныхъ изомеровъ одинъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо на столько же, на сколько другой вращаетъ ее влѣво. Вант'Гоффъ показалъ, что если мы составимъ себѣ опредѣленное представленіе о расположеніи атомовъ въ пространствѣ, то окажется, что это число изомеровъ является необходимымъ слѣдствіемъ существованія ассиметричнаго углероднаго атома въ частицѣ. Вант'Гоффъ исходитъ изъ того, что четырехвалентность углероднаго атома обусловливается тѣмъ, что на поверхности его находятся четыре центра притяженія. Поэтому онъ способенъ присоединять къ себѣ атомы или атомныя группы по четыремъ направленіямъ (съ четырехъ сторонъ).

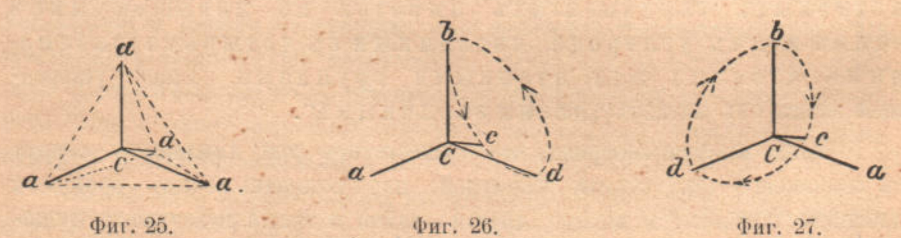
Изъ различныхъ представленій, которыя можно составить относительно этихъ нарпавленій, наиболѣе согласнымъ съ фактами является представленіе, что углеродный атомъ находится въ центрѣ правильнаго тетраэдра и единицы сродства направлены къ угламъ послѣдняго (см. фиг. 25). Если въ двухъ моделяхъ атомовъ[1]) помѣстить группы R, P и Q

---

[1]) Пониманіе дальнѣйшихъ разсужденій замѣтно облегчается, если приготовить себѣ нѣсколько моделей углеродныхъ атомовъ съ ихъ единицами сродства. Это нетрудно сдѣлать, выдѣлавъ себѣ сначала шарикъ изъ пробки. Онъ пред-

соединеній $C \cdot R_2Q_2$, $C \cdot R_2PQ$ или $C \cdot R_3P$ на различныхъ мѣстахъ, то поворачивая модель, ее всегда можно привести въ такое положеніе, что одинаковыя группы будутъ совпадать другъ съ другомъ; другими словами обѣ формы идентичны. У соединеній съ такими общими формулами изомеріи не бываетъ.

Для соединеній вида $C \cdot RPSQ$, т. е. съ ассиметричнымъ атомомъ, это допущеніе приводитъ къ двумъ изомерамъ, ибо изъ фиг. 26 и 27 (а еще лучше на моделяхъ) видно, что возможны два такихъ различныхъ расположенія этихъ четырехъ группъ, которыя относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ, и ни при какомъ положеніи не могутъ быть наложены другъ на друга. Такая фигура не имѣетъ ни одной плоскости симметріи, откуда и названіе „ассиметричный углеродный атомъ“.



Фиг. 25. Фиг. 26. Фиг. 27.

Одно изомерное соединеніе вращаетъ плоскость поляризаціи вправо на столько же, на сколько другой изомеръ вращаетъ ее влѣво. Теперь причину этого легко видѣть. Вѣдь вращеніе плоскости поляризаціи обусловливается расположеніемъ атомныхъ группъ около ассиметрическаго атома углерода. Поэтому, если группировка, изображенная на фиг. 26, является причиной вращенія плоскости поляризаціи вправо, то обратное расположеніе (фиг. 27) необходимо должно производить равное, но прямо противоположное вращеніе. Выше уже было сказано, что при существованіи въ молекулѣ одного ассиметричнаго углероднаго атома образуются не два, а три изомера: одинъ правовращающій, одинъ лѣвовращающій и одинъ оптически неактивный. Но послѣдній, какъ это можно доказать аналитическимъ и синтетическимъ путемъ, всегда представляетъ смѣсь равныхъ количествъ право- и лѣвовращающихъ соединеній. Тогда вращенія плоскости поляризаціи, численно равныя, но противоположныя по знаку, взаимно уничтожаютъ другъ друга.

ставляетъ собою атомъ углерода. Единицы сродства можно представить въ видѣ не особенно тонкихъ проволочекъ около 10 сант. длиною съ заостренными концами. Проволочки втыкаются въ пробковый шарикъ по направленіямъ, показаннымъ на фиг. 25. Чтобы изобразить связь атомовъ или атомныхъ группъ, на концы проволочекъ насаживаются различно окрашенные пробковые шарики; различная окраска ихъ показываетъ, что группы отличаются другъ отъ друга.

Эта изомерія, называемая пространственной изомеріей или стереоизомеріей, не можетъ быть выражена обыкновенными структурными формулами на плоскости; отсюда и получается кажущееся противорѣчіе, что будто бы одна структурная формула можетъ представлять два различныхъ соединенія. Поэтому введеніемъ теоріи Вант'Гоффа о расположеніи атомовъ въ пространствѣ совершенно не затрагивается тотъ важный принципъ, что изомерія зависитъ отъ расположенія атомовъ въ частицѣ.

53. Кромѣ вышеизложеннаго объясненія оптической изомеріи, мыслимы еще два, которыя однако не могутъ быть вѣрными. Именно, можно было бы думать, что единицы сродства углероднаго атома не равноцѣнны. Тогда соединенія типа $CX_3У$ давали бы изомеры, чего никогда не наблюдалось.

Затѣмъ можно было бы исходить изъ допущенія, что причиною изомеріи является различное движеніе атомовъ внутри частицы. Тогда оптическая изомерія должна была бы исчезать при температурѣ абсолютнаго нуля, такъ какъ при ней прекращается движеніе атомовъ, и постепенное пониженіе температуры вызывало бы уменьшеніе разности вращательной способности изомеровъ; но и на это нѣтъ ни малѣйшихъ указаній опыта.

Высшіе спирты, $C_nH_{2n+2}O$.

54. Объ ихъ физическихъ свойствахъ см. п. **45**. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать *цетиловый спиртъ*, $C_{16}H_{31}\cdot OH$, представляющій главную составную часть спермацета, и *мирициловый*, $C_{30}H_{61}\cdot OH$, содержащійся въ пчелиномъ воскѣ. Число возможныхъ изомеровъ для этихъ высшихъ соединеній конечно очень велико, число извѣстныхъ, напротивъ,—очень мало. Изъ высшихъ членовъ извѣстны только нормальные, первичные.

О способахъ полученія вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ см. п.п. **97** и **111**; объ опредѣленіи гидроксильныхъ группъ въ органическихъ соединеніяхъ п. **95**.

Алкоголяты.

55. Алкоголяты суть соединенія, получающіяся замѣщеніемъ водороднаго атома въ гидроксильномъ остаткѣ металломъ. Самыми извѣстными являются метилатъ натрія $CH_3\cdot ONa$ и этилатъ натрія C_2H_5ONa, бѣлые порошки, образующіе кристаллическія соединенія съ соотвѣтствующими спиртами. Они легко растворимы въ этихъ алкоголяхъ, примѣняются при многихъ синтезахъ.

Прежде думали, что при прибавленіи воды къ раствору алкоголята въ абсолютномъ спиртѣ вся вода идетъ на образованіе NaOH и спирта, но изысканія Лобри де Брюина показали, что при этомъ наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$C_2H_3ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH\ .$$

Доказательство этого въ п. **62**. Алкоголь и ѣдкій натръ превращаются, значитъ, отчасти также въ воду и алкоголятъ.

Спиртовый растворъ этилата натрія, обычно получаемый путемъ растворенія кусочковъ натрія въ избыткѣ абсолютнаго алкоголя, постепенно становится коричневымъ вслѣдствіе окислительнаго процесса (образованіе альдегида, см. п. **115**); межъ тѣмъ растворъ метилата натрія въ метиловомъ спиртѣ остается безъ измѣненія. Вслѣдствіе этого послѣдній растворъ часто заслуживаетъ предпочтенія при синтезахъ.

Галоидопроизводныя, эфиры простые и сложные.

56. Въ неорганической химіи извѣстны многія соединенія, содержащія гидроксильную группу; это *основанія*, которыя обнаруживаютъ большое сходство въ своихъ свойствахъ. Это сходство легко приписать присутствію въ нихъ общей для всѣхъ составной части OH, которая въ водныхъ растворахъ присутствуетъ какъ іонъ.

Водный растворъ спирта не проводитъ электрическаго тока; слѣдовательно, алкоголь не разлагается на іоны, что видно также и изъ того, что такой растворъ не обладаетъ щелочной реакціей, т. е. не содержитъ іоновъ OH. Вмѣстѣ съ тѣмъ является вопросъ, имѣютъ ли спирты вообще свойства основаній.

Отвѣтъ на это долженъ быть утвердительный, такъ какъ алкоголи вступаютъ съ кислотами, выдѣляя воду, въ такія же реакціи, какъ и основныя вещества:

$$\underset{\text{основаніе}}{M|\overline{OH + H}|}\underset{\text{кислота}}{R} = \underset{\text{сложн. эфиръ}}{MR} + HOH.$$

Эти соединенія, похожія на соли металловъ, называются *сложными эфирами*.

Соотвѣтственно отличію основаній отъ алкоголей, и способъ полученія сложныхъ эфировъ отличается отъ способа образованія солей.

Образованіе соли изъ кислоты и основанія происходитъ моментально. Это реакція іоновъ, такъ какъ водородный іонъ кислоты соединяется съ гидроксильнымъ іономъ основанія („Неорг. Химія", п. **66**):

$$\underset{\text{основаніе}}{[B^{\cdot} + OH']} + \underset{\text{кислота}}{[H' + A']} = \underset{\text{соль}}{[B^{\cdot} + A']} + H_2O.$$

Образованіе сложнаго эфира напротивъ идетъ крайне медленно, особенно при обыкновенной температурѣ. Здѣсь мы имѣемъ реакцію между не іонизированными алкоголемъ и кислотой:

$$\underset{\text{спиртъ}}{R.OH} + \underset{\text{кислота}}{[H^{\cdot} + A']} = \underset{\text{сложн. эфиръ}}{R.A} + H_2O.$$

Вообще доказано, что реакціи іоновъ совершаются сразу, а молекулярныя—протекаютъ по большей части медленно.

Многія основанія могутъ отщеплять воду и превращаться въ ангидриды или окиси. И въ этомъ отношеніи спирты походятъ на основанія. При отщепленіи одной молекулы воды изъ двухъ молекулъ спирта получается соединеніе $C_nH_{2n+1}-O-C_nH_{2n+1}$, или, если отщепленіе воды произошло у двухъ различныхъ алкоголей, $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m+1}$. Соединенія эти называются простыми эфирами; соединенія второго вида называются смѣшанными эфирами.

Галоидопроизводныя.

57. Галоидныя соединенія могутъ разсматриваться, какъ сложные эфиры галоидопроизводныхъ кислотъ, какъ это вытекаетъ и изъ образованія ихъ при взаимодѣйствіи алкоголя и галоидоводорода:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{OH + H}X = C_nH_{2n+1}X + H_2O\,.$$

Чтобы приготовить этимъ путемъ галоидное соединеніе, насыщаютъ спиртъ сухимъ галоидоводородомъ и затѣмъ нагрѣваютъ въ закрытомъ аппаратѣ (запаянной трубкѣ) или съ обратнымъ холодильникомъ.

Нагрѣваютъ также алкоголь съ сѣрной кислотой и галоидными солями щелочныхъ металловъ:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 + KBr = C_2H_5Br + KHSO_4 + H_2O.$$

О двухъ другихъ способахъ образованія галоидныхъ соединеній, которые были уже вскользь упомянуты (**30, 43**), нужно сказать еще слѣдующее:

Дѣйствіе галоидныхъ соединеній фосфора на спирты. Иногда оно протекаетъ весьма бурно. Поэтому при приготовленіи бромистыхъ или іодистыхъ соединеній исходятъ не изъ готовыхъ PBr_3 или PJ_3, а прямо употребляютъ фосфоръ и бромъ или іодъ. Напримѣръ, для приготовленія бромистаго этила въ крѣпкій этиловый спиртъ вводятъ нѣкоторое количество нерастворяющагося въ немъ краснаго фосфора; затѣмъ по каплямъ приливаютъ іодъ и хорошенько охлаждаютъ. Каждая капля брома образуетъ съ фосфоромъ PBr_3, образующій съ алкоголемъ бромистый этилъ:

$$PBr_3 + 3C_2H_5\cdot OH = P(OH)_3 + 3C_2H_5Br\,.$$

Бромъ осторожно добавляютъ до тѣхъ поръ, пока не введутъ всего слѣдуемаго по уравненію количества его. Затѣмъ оставляютъ сосудъ постоять, чтобы реакція прошла возможно полно и въ результатѣ получаютъ смѣсь, состоящую главнымъ образомъ изъ фосфористой кислоты и бромистаго этила. Такъ какъ послѣдній кипитъ при $38{,}4^0$, а кислота нелетуча, то оба соединенія могутъ быть раздѣлены перегонкой на водяной банѣ.

Только что было сказано, что продуктами реакціи является главнымъ образомъ фосфористая кислота и бромистый этилъ, тогда какъ вышеприведенное уравненіе позволяетъ предполагать, что они состоятъ только изъ этихъ двухъ веществъ. Реакціи органическихъ соединеній рѣдко проходятъ нацѣло; въ большинствѣ случаевъ рядомъ съ главной реакціей протекаетъ одна или нѣсколько побочныхъ. Причину этого нужно видѣть въ той

легкости, съ которой органическія соединенія разлагаются и дѣйствуютъ другъ на друга. Во многихъ случаяхъ эти побочныя реакціи являются причиной образованія аморфныхъ массъ, окрашенныхъ въ темный цвѣтъ; это явленіе извѣстно подъ названіемъ осмоленія продуктовъ реакціи. Изъ такихъ смолистыхъ массъ рѣдко удается получить опредѣленное соединеніе. Но иногда возможно получить и продукты побочной реакціи. Это относится, напр., и къ предыдущему случаю, гдѣ кромѣ бромистаго этила образуется и этиловый эфиръ фосфористой кислоты:

$$PBr_3 + 3C_2H_5OH = P(O.C_2H_5)_3 + 3HBr.$$

58. Дѣйствіе галоидовъ на углеводороды. Этимъ способомъ можно получить только хлористыя и бромистыя соединенія, такъ какъ іодъ не дѣйствуетъ на углеводороды. Но этотъ способъ примѣняется только въ рѣдкихъ случаяхъ, такъ какъ въ то время, когда другими методами можно получить галоидопроизводныя безъ примѣси сходныхъ соединеній, при этомъ способѣ получаются смѣси, которыя часто только съ трудомъ могутъ быть разложены на составныя части.

Причинъ этого явленія двѣ. Во-первыхъ, при смѣшеніи одной молекулы C_nH_{2n+2} съ молекулою хлора или брома реакція замѣщенія идетъ не исключительно по формулѣ:

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 = C_nH_{2n+1}Cl + HCl,$$

но одновременно получаются соединенія $C_nH_{2n}Cl_2$, $C_nH_{2n-1}Cl_3$ и т. д., при чемъ, конечно, часть углеводорода остается не вошедшей въ реакцію.

Образованіе этихъ высшихъ продуктовъ замѣщенія можетъ быть, какъ это показалъ Шорлеммеръ, устранено почти совсѣмъ, если дѣйствовать галоидами на *пары* кипящихъ углеводородовъ.

Другой причиной является то, что галоиды становятся на различныхъ мѣстахъ молекулы углеводорода. Такъ, напримѣръ, при дѣйствіи хлора на пентанъ получаются первичный и вторичный хлористые амилы:

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Cl \quad и \quad CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHCl{\cdot}CH_3,$$

что можетъ быть доказано превращеніемъ этихъ соединеній въ спирты и послѣдующимъ окисленіемъ послѣднихъ.

59. Въ нижеприведенной таблицѣ указаны нѣкоторыя теоретическія свойства галоидныхъ соединеній:

Углеводородъ		хлористый		бромистый		іодистый	
Форм.	Названіе	точка кипѣнія	уд. вѣсъ	точка кипѣнія	уд. вѣсъ	точка кипѣнія	уд. вѣсъ
CH_3	Метилъ	—23,7°	0,952(0°)	+4,5°	1,732(0°)	+45°	2,293(18°)
C_2H_5	Этилъ	+12,2°	0,918(8°)	37,4°	1,468(13°)	72,8°	1,944(14°)
C_3H_7	*н*-пропилъ	+46,5°	0,912(0°)	71°	1,383(0°)	102,5°	1,786(0°)
C_4H_9	*н*-перв. бутилъ	78°	0,907(0°)	101°	1,305(0°)	130°	1,643(0°)
C_5H_{11}	*н*-перв. амилъ	107°	0,901(0°)	129°	1,346(0°)	156°	1,543(°)

Изъ этой таблицы видно, что только самыя низшія хлористыя соединенія и бромистый метилъ представляютъ собою при обыкновенной температурѣ газообразныя тѣла. Большинство другихъ—жидкости, высшіе члены—твердыя тѣла. Удѣльный вѣсъ хлористыхъ соединеній вообще меньше 1 и понижается по мѣрѣ возрастанія числа углеродныхъ атомовъ. Уд. вѣсъ низшихъ членовъ бромистыхъ и іодистыхъ производныхъ значительно больше 1, но понижается съ возрастаніемъ числа углеродныхъ атомовъ, такъ что высшіе члены этого гомологическаго ряда тоже легче воды. Въ водѣ всѣ эти соединенія растворимы очень мало, и, напротивъ, легко растворяются во многихъ органическихъ жидкостяхъ. Низшіе члены имѣютъ пріятный эфирный запахъ. Галоидопроизводныя по своему дѣйствію на азотнокислое серебро сильно отличаются отъ галоидныхъ соединеній металловъ. Галоиды послѣднихъ въ водномъ или спиртовомъ растворѣ тотчасъ же и нацѣло выпадаютъ въ видѣ галоиднаго серебра. Напротивъ, изъ раствора галоидопроизводныхъ органическихъ соединеній при дѣйствіи на нихъ азотнокислымъ серебромъ или вовсе не выдѣляется галоиднаго серебра или выпаденіе происходитъ только постепенно.

Это явленіе объясняется, какъ въ п. **56**, тѣмъ, что въ первомъ случаѣ мы имѣемъ реакцію іоновъ, а во второмъ—молекулярную реакцію. Она доказываетъ, что растворъ галоидопроизводныхъ углеводородовъ совсѣмъ не содержитъ или содержитъ очень мало галоидныхъ іоновъ.

Галоидопроизводныя могутъ быть переведены одно въ другое. Можно, напримѣръ, іодистыя производныя получить нагрѣваніемъ хлористыхъ соединеній съ KJ, CaJ_2 и т. д. Часто эти превращенія идутъ не нацѣло. Главнымъ образомъ іодистыми соединеніями пользуются для введенія новыхъ углеводородныхъ радикаловъ въ органическія соединенія.

Извѣстны и фторопроизводныя углеводородовъ; они болѣе летучи, чѣмъ соотвѣтствующія хлористыя соединенія и могутъ быть между прочимъ получены дѣйствіемъ фтористаго серебра на іодопроизводныя.

Сложные эфиры другихъ минеральныхъ кислотъ.

60. Извѣстны сложные эфиры очень многихъ минеральныхъ кислотъ. Большинство изъ нихъ не имѣетъ ни теоретическаго, ни практическаго значенія. Общіе методы полученія суть:

1. Дѣйствіе кислоты на абсолютный спиртъ, напр.:

$$C_2H_5|\overline{OH + H}|ONO_2 = H_2O + C_2H_5 \cdot ONO_2 .$$

Азотноэтил. эфиръ

2. Дѣйствіе галоиднаго соединенія на серебряныя соли, напр.:

$$SO_4|\overline{Ag_2 + 2J}|C_2H_5 = SO_4(C_2H_4)_2 + AgJ .$$

3. Дѣйствіе хлорангидридовъ минеральныхъ кислотъ на алкоголи или алкоголяты:

$$PO\overline{|Cl_3 + 3Na|}OC_2H_5 = PO(OC_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Хлорангидр. фосфорной кисл. — Средн. фосфорно-этиловый эфиръ

Однако важны кислые сѣрнокислые эфиры; этиловый эфиръ сѣрной кислоты или этилосѣрная кислота $C_2H_5O \cdot SO_3H$ получается при смѣшеніи этиловаго спирта съ концентрированной сѣрной кислотой. При этомъ не происходитъ полнаго превращенія; наступаетъ нѣкоторое состояніе равновѣсія (см. п. **99**) и потому всегда остается свободная сѣрная кислота, которую приходится отдѣлять отъ полученнаго сложнаго эфира. Этого легко достигаютъ, переводя этилосѣрную кислоту въ баріевыя, стронціевыя или кальціевыя соли, которыя легко растворимы въ водѣ, тогда какъ сѣрнокислыя соли этихъ элементовъ въ водѣ нерастворимы. Поэтому нейтрализуютъ смѣсь углекислымъ баріемъ, чтобы получить растворъ баріевой соли этилосѣрной кислоты $\genfrac{}{}{0pt}{}{ba}{C_2H_5}\!>SO_4$, изъ которой, посредствомъ разложенія ея потребнымъ количествомъ сѣрной кислоты, получаютъ свободный сложный эфиръ. Онъ представляетъ собою при обыкновенной температурѣ маслянистую жидкость, смѣшивающуюся съ водой во всѣхъ отношеніяхъ; въ водномъ растворѣ разлагается на сѣрную кислоту и алкоголь, при обыкновенной температурѣ медленно, а при температурѣ кипѣнія—быстро.

Баріевыя соли этилосѣрныхъ кислотъ различаются своей растворимостью въ водѣ; поэтому фракціонной кристаллизаціей ихъ можно (отчасти) отдѣлить другъ отъ друга. Такимъ образомъ Пастеру удалось изъ смѣси амиловыхъ спиртовъ, кипящей при 130—132°, которую можно получить фракціонной перегонкой сивушнаго масла, отдѣлить оптически активный амиловый алкоголь отъ изобутилкарбинола $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH \cdot CH_2CH_2OH$, составляющаго главную составную часть смѣси (**51**).

Соли этилосѣрной кислоты кристаллизуются хорошо, каліевая соль ея иногда употребляется для полученія эфировъ. Напримѣръ, очень удобно получать бромистый этилъ сухой перегонкой смѣси бромистаго кали и каліевой соли этилосѣрной кислоты:

$$KO \cdot SO_2 \cdot O\overline{|C_2H_5 + Br|}K = KO \cdot SO_2 \cdot OK + C_2H_5Br.$$

Сѣрнокисл. калій

Средній метиловый эфиръ сѣрной кислоты $(CH_3)_2SO_4$ получается при перегонкѣ метилосѣрной кислоты (кислаго метиловаго эфира) въ разрѣженномъ пространствѣ:

$$2CH_3HSO_4 = (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Онъ представляетъ собою маслянистую жидкость, кипящую при 188°, часто примѣняется для введенія въ соединенія метильныхъ группъ.

Простые эфиры.

61. Строеніе этихъ соединеній, изомерныхъ со спиртами, дается синтезомъ Вилльямсона: дѣйствіе алкоголята на галоидопроизводныя:

$$C_nH_{2n+1}\cdot\boxed{ONa+J}C_mH_{2m+1}=C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot C_mH_{2m+1}+NaJ.$$

Этотъ синтезъ является дальнѣйшимъ подтвержденіемъ установленнаго въ п. **43** допущенія, что въ алкоголятахъ замѣненъ металломъ водородъ гидроксильнаго остатка, такъ какъ установлено, что если бы это было не такъ и, слѣдовательно, если бы металлъ замѣщалъ водородъ, связанный непосредственно съ углероднымъ атомомъ, то формула метилата натрія, напримѣръ, была бы

$$Na—CH_2—OH$$

и при дѣйствіи іодистаго этила изъ него былъ бы полученъ пропиловый спиртъ:

$$C_2H_5\boxed{J+Na}CH_2OH,$$

чего на самомъ дѣлѣ нѣтъ. При этой реакціи получается метиловый эфиръ, который дѣйствительно имѣетъ эмпирическую формулу спирта, но совсѣмъ не обладаетъ свойствами послѣдняго.

Синтезъ Вилльямсона идетъ хорошо даже и тогда, когда алкоголятъ растворенъ въ слабомъ спиртѣ (напримѣръ 50%). Даже при этомъ разбавленіи реакція идетъ почти нацѣло. Отсюда видно, что даже въ такомъ растворѣ алкоголятъ натрія содержится, какъ таковой, т. е. не превращаясь при дѣйствіи воды въ спиртъ и NaOH (ср. п. **55**), такъ какъ въ противномъ случаѣ не происходило бы образованія эфира.

62. Наиболѣе извѣстнымъ соединеніемъ въ гомологическомъ ряду простыхъ эфировъ является этиловый эфиръ, или обыкновенный эфиръ. Это соединеніе получается и въ техникѣ, и въ лабораторіи перегонкой этиловаго спирта съ сѣрной кислотой. Для этой цѣли смѣсь 5 вѣсовыхъ частей спирта (90%) съ 9 вѣсовыми частями концентрированной сѣрной кислоты нагрѣваютъ до 130—140°. Перегоняются при этомъ эфиръ и вода; послѣ того какъ дестилляція началась, въ перегонную колбу изъ дѣлительной воронки пускаютъ струю спирта съ такой быстротой, чтобы количество смѣси въ колбѣ оставалось приблизительно постояннымъ. Тогда происходитъ дальнѣйшее образованіе эфира; однако, когда въ колбу прилито уже шестерное количество содержавшагося первоначально въ смѣси спирта, дестиллятъ становится все богаче спиртомъ, пока наконецъ образованіе эфира не прекратится совершенно. Объясняется это слѣдующимъ образомъ: спиртъ и сѣрная кислота даютъ сначала, какъ мы видѣли это въ п. **60**, этилосѣрную кислоту. При нагрѣваніи съ водой послѣдняя обмыливается и даетъ снова кислоту и спиртъ:

$$C_2H_5\boxed{OSO_3H+H}OH=C_2H_5\cdot OH+H_2SO_4.$$

Если же вмѣсто воды на этилосѣрную кислоту дѣйствуетъ этиловый спиртъ, то совершенно аналогичнымъ процессомъ получается эфиръ и сѣрная кислота:

$$C_2H_5|\overline{OSO_3H + H}|O.C_2H_5 = C_2H_5.O \cdot C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Слѣдовательно образованiе эфира покоится на образованiи этилосѣрной кислоты и ея разложенiи на этиловый эфиръ и сѣрную кислоту новыми порцiями спирта. Такъ какъ сѣрная кислота при этомъ освобождается, то она можетъ снова давать этилосѣрную кислоту и т. д. Отсюда слѣдовало бы, что небольшое количество сѣрной кислоты можетъ превратить въ эфиръ неограниченное количество алкоголя, чего на самомъ дѣлѣ не получается. Объясняется это тѣмъ, что при образованiи этилосѣрной кислоты изъ спирта и сѣрной кислоты получается вода:

$$C_2H_5|\overline{OH + H}|SO_4H = C_2H_5SO_4H + H_2O.$$

Образующаяся вода отчасти перегоняется съ полученнымъ эфиромъ, но часть ея остается въ колбѣ и разлагаетъ только что образовавшуюся этилосѣрную кислоту на спиртъ и сѣрную кислоту; когда содержанiе воды въ смѣси перегонной колбы начинаетъ переходить извѣстную границу, то образованiе этилосѣрной кислоты прекращается совсѣмъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ прекращается и образованiе эфира.

Если въ первоначальную смѣсь вмѣсто этиловаго приливать какой-нибудь другой спиртъ незадолго передъ началомъ перегонки, то получается смѣшанный эфиръ:

$$C_2H_5|\overline{SO_4H + H}|OC_5H_{11} = C_2H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11} + H_2SO_4.$$

Это служитъ доказательствомъ того, что образованiе эфира дѣйствительно распадается на двѣ вышеуказанныя фазы.

Приготовленный такимъ способомъ сырой эфиръ содержитъ кромѣ воды еще спиртъ и немного SO_2. Ему даютъ отстояться въ теченiе нѣсколькихъ дней съ обожженной известью, съ которой связываются вода, SO_2 и отчасти спиртъ, а затѣмъ перегоняютъ на водяной банѣ при 55°. Для удаленiя небольшихъ количествъ еще содержащагося въ эфирѣ спирта его взбалтываютъ съ небольшими порцiями воды и дестиллируютъ—чтобы снова удалить воду—сначала надъ хлористымъ кальцiемъ и наконецъ надъ натрiемъ.

63. Дiэтиловый эфиръ представляетъ собою безцвѣтную легкоподвижную жидкость, кипящую при 35,6°. Его точка плавленiя лежитъ при —117,6°; онъ легко воспламеняется и горитъ свѣтящимся пламенемъ; имѣетъ сладковатый запахъ и при продолжительномъ вдыханiи приводитъ въ безсознательное состоянiе. Такъ какъ послѣ пробужденiя почти нѣтъ непрiятныхъ послѣдствiй, то эфиръ предпочтительнѣе хлороформа для наркоза. При испаренiи эфира происходитъ сильное пониженiе температуры; колба, въ которой находится эфиръ, покрывается снаружи слоемъ льда,

если пропусканіемъ сильной воздушной струи вызвать испареніе эфира. До введенія кокаина эфиръ примѣнялся вслѣдствіе его охлаждающей способности при испареніи для того, чтобы производить мѣстную анэстезію (замораживаніе) на тѣлѣ. Въ водѣ эфиръ растворимъ мало—при 25° растворяется 1 объемъ эфира въ 11,1 объемахъ воды; вода также растворяется въ эфирѣ очень плохо (2 объемныхъ процента при 12°). Вслѣдствіе своей низкой точки кипѣнія эфиръ весьма летучъ, а такъ пары его воспламеняются очень легко и съ воздухомъ даютъ взрывчатую смѣсь, то съ нимъ нужно обращаться осторожно и работать на значительномъ разстояніи отъ пламени.

Эфиръ постоянно употребляется въ лабораторіяхъ для растворенія и перекристаллизаціи многихъ соединеній или для выщелачиванья водныхъ растворовъ. Растворенный въ эфирѣ хлопчатобумажный порохъ представляетъ собою коллодій. Помимо этого эфиръ также примѣняется въ техникѣ.

64. *Гомологи. Диметиловый эфиръ* $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, который можетъ быть полученъ тѣмъ же способомъ, какъ и обыкновенный эфиръ, представляетъ собою газъ (сжижается при—20°). Высшіе голомоги—жидкости; а наивысшіе—твердыя кристаллическія тѣла; всѣ имѣютъ удѣльный вѣсъ между 0,7 и 0,8.

Эфиры сравнительно трудно поддаются химическимъ воздѣйствіямъ. При обыкновенной температурѣ кислоты, щелочи и пятихлористый фосфоръ на нихъ не дѣйствуютъ; натрій не выдѣляетъ изъ нихъ водорода. Но если эфиры нагрѣвать съ галоидоводородными кислотами, то получаются галоидопроизводныя. Такъ HJ уже при обыкновенной температурѣ даетъ спиртъ и галоидопроизводное:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{O \cdot C_mH_{2m+1} + H}J = C_nH_{2n+1}J + C_mH_{2m+1}OH;$$

а при нагрѣваніи получается вода и іодопроизводное:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{O}\boxed{C_mH_{2m+1}} + \boxed{2H}J = C_nH_{2n+1}J + C_mH_{2m+1}J + H_2O.$$

Сѣрнистыя соединенія.

65. Элементы, стоящіе въ вертикальныхъ рядахъ періодической системы, обладаютъ, какъ учитъ неорганическая химія, сходствомъ типовъ ихъ соединеній, что относится къ одинаковости ихъ атомности, и кромѣ того проявляютъ сходство химическихъ свойствъ, а также сходство свойствъ соединеній. Опытъ показалъ, что свойства органическихъ соединеній, въ которыя входятъ элементы какой-нибудь изъ вышеназванныхъ группъ, обладаютъ свойствами подобныхъ имъ неорганическихъ соединеній со всѣми оттѣнками сходства и отличія; иногда свойства ихъ выступаютъ

еще отчетливѣе. Сравненіе кислородныхъ соединеній, разсматривавшихся до сихъ поръ, съ сѣрнистыми сходнаго строенія можетъ доказать это.

Алкоголи и эфиры можно представить себѣ производными воды, одинъ или оба водородныхъ атома которой замѣщены углеводородными радикалами. Соотвѣтствующія сѣрнистыя соединенія могутъ быть также же путемъ произведены отъ сѣроводорода. Слѣдовательно, они могутъ быть представлены формулами:

$$C_nH_{2n+1}SH \text{ и } C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot C_mH_{2m+1}.$$

Первыя называются **меркаптанами**, вторыя — **тіоэфирами**. Аналогія этихъ соединеній съ алкоголями и эфирами ясна прежде всего изъ способа ихъ образованія; потому что, если вмѣсто KOH дѣйствовать на галоидопроизводное KSH, то получится меркаптанъ:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{X+K}SH=C_nH_{2n+1}SH+KX.$$

У меркаптановъ мы снова находимъ ту особенность спиртовъ, что одинъ водородный атомъ, въ отличіе отъ всѣхъ другихъ атомовъ молекулы, способенъ замѣщаться металломъ. Поэтому на основаніи соображеній, сходныхъ съ приведенными въ п. **43**, мы можемъ принять, что этотъ водородный атомъ связанъ съ сѣрой, такъ какъ онъ отличается отъ всѣхъ остальныхъ, присоединенныхъ прямо къ углероду.

Такъ же, какъ эфиры получаются дѣйствіемъ галоидопроизводныхъ на алкоголяты, и тіоэфиры получаются обработкой металлическихъ соединеній меркаптановъ, такъ называемыхъ **меркаптидовъ**, галоидопроизводными углеводородовъ.

Вода—среднее соединеніе; сѣроводородъ—слабая кислота; сообразно этому алкоголь даетъ алкоголяты не со щелочами, а только при дѣйствіи на самые щелочные металлы, тогда какъ меркаптаны образуютъ меркаптиды даже съ основаніями тяжелыхъ металловъ. Спиртъ, трудно растворимый въ водѣ, напр., амиловый спиртъ, не растворяется и въ щелочахъ; меркаптаны нерастворимы въ водѣ, но легко растворяются въ щелочахъ, образуя меркаптиды, т. е. обладаютъ кислотнымъ характеромъ.

Меркаптаны.

66. Кромѣ описанныхъ способовъ, меркаптаны получаются и дѣйствіемъ P_2S_5 на спирты:

$$5C_nH_{2n+1}.OH+P_2S_5=5C_nH_{2n+1}\cdot SH+P_2O_5,$$

или перегонкой смѣси растворовъ каліевой соли этилосѣрной кислоты и сульфгидрата калія:

$$C_2H_5|\underline{OSO_3K+K}|SH=C_2H_5\cdot SH+K_2SO_4.$$

Эти соединенія представляютъ собою жидкость съ значительно болѣе низкой точкой кипѣнія, чѣмъ соотвѣтственные спирты; меркаптанъ, напр., кипитъ при $+6^0$, метиловый спиртъ при 66^0; они характеризуются крайне непріятнымъ запахомъ,—свойство общее почти всѣмъ летучимъ сѣрнистымъ соединеніямъ.

Нашъ органъ обонянія очень чувствителенъ къ запаху меркаптановъ; ничтожнѣйшіе ихъ слѣды, которые не могутъ быть открыты химическими средствами, узнаются по запаху.

Соединенія меркаптановъ съ металлами—меркаптиды—извѣстны въ большомъ числѣ, между ними много такихъ, которыя хорошо кристаллизуются, такъ напримѣръ, соединенія ртути, получаемыя дѣйствіемъ меркаптана на окись ртути. Отсюда эти соединенія получили и свое названіе: *corpus mercrio aptum* было сокращено до названія меркаптанъ. Подобныя соединенія получаются и со многими другими металлами, напр., съ висмутомъ, мѣдью и свинцомъ; послѣднія окрашены въ желтый цвѣтъ. Изъ всѣхъ меркаптидовъ меркаптанъ можетъ быть выдѣленъ въ свободномъ состояніи дѣйствіемъ минеральныхъ кислотъ.

Тіоэфиры.

67. Тіоэфиры можно получить какъ по способу, указанному въ п. 65, также и обработкой кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты сѣрнистымъ каліемъ K_2S:

$$2C_2H_5|\underline{O\cdot SO_3K+K_2}|S=(C_2H_5)_2S+2K_2SO_4.$$

Тіоэфиры—нейтральныя соединенія, обладающія въ неочищенномъ видѣ отвратительнымъ запахомъ, исчезающимъ при нагрѣваніи съ порошкомъ мѣди; они представляютъ собою нерастворимыя въ водѣ жидкости; съ солями металловъ образуютъ двойныя соединенія, напр. $(C_2H_5)_2SHgCl_2$, и обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ соединяться съ одной молекулой углеводородныхъ іодопроизводныхъ, образуя кристаллическія, легко растворимыя въ водѣ соединенія. Эти соединенія носятъ названіе іодистыхъ сульфоновъ. При обработкѣ ихъ влажной окисью серебра J замѣняется OH:

$$(C_2H_5)_3S|\underline{J+Ag}|OH=(C_2H_5)_3S\cdot OH+AgJ,$$

и получаются гидраты окиси сульфона; они легко растворимы въ водѣ, реагируютъ, какъ сильныя щелочи, и обладаютъ всѣми свойствами основаній, напр., жадно поглощаютъ изъ воздуха углекислоту и съ кислотами даютъ соли. Въ ихъ галоидныхъ соляхъ, напр. $(C_2H_5)_3S\cdot Cl$, сѣра является единственнымъ элементомъ, который способенъ присоединить больше одного одновалентнаго атома или одноатомной группы. Поэтому строеніе этихъ соединеній должно быть таково:

$$\begin{matrix} C_2H_5\diagdown \\ C_2H_5-S \\ C_2H_5\diagup \\ Cl\diagup \end{matrix}$$

Сѣроводородъ медленно окисляется кислородомъ воздуха. Такое же свойство проявляютъ и меркаптаны; при этомъ онѣ даютъ двусѣрнистые эфиры (дитіоэфиры), напр., $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$.

Что при окисленіи здѣсь дѣйствительно отпадаетъ водородъ, связанный съ сѣрой, и что дитіоэфиры дѣйствительно имѣютъ вышеуказанное строеніе, доказывается тѣмъ, что эти соединенія получаются также нагрѣваніемъ каліевой соли этилосѣрной кислоты съ K_2S_2.

Окислы сѣрнистыхъ соединеній $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} > SO$ получаются окисленіемъ тіоэфировъ азотной кислотой. Ихъ структура легко узнается по тому, что они легко возстановляются снова въ тіоэфиры; если бы кислородъ былъ связанъ съ углеродомъ, это было бы невозможно, такъ какъ ни спиртъ, ни эфиръ не теряютъ своего кислорода при умѣренномъ возстановленіи.

Сульфоны суть соединенія, которымъ приписываютъ структурную формулу: $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} > SO_2$ (**68**). Они получаются при болѣе сильномъ окисленіи тіоэфировъ, а также окисленіемъ окисловъ сѣрнистыхъ соединеній; водородомъ *in statu nascendi* не возстановляются.

Сульфокислоты.

68. Сульфокислоты представляютъ продуктъ сильнаго окисленія меркаптановъ азотной кислотой. Онѣ имѣютъ формулу $C_nH_{2n+1}SO_3H$. При этомъ окисленіи углеводородный радикалъ остается нетронутымъ, потому что соли этихъ сульфокислотъ получаются также и при дѣйствіи іодистаго производнаго на соль сѣрнистой кислоты:

$$C_2H_5\boxed{J + K}SO_3K = KJ + C_2H_5SO_3K.$$

Такъ какъ въ меркаптанахъ сѣра прямо связана съ углеродомъ, то и въ сульфокислотахъ это должно быть такъ же. Доказывается это тѣмъ, что сульфокислоты могутъ снова возстановиться въ меркаптаны. Поэтому строеніе этилсульфоновой кислоты будетъ: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Группа SO_3H содержитъ гидроксилъ, потому что PCl_5 даетъ съ сульфокислотой соединеніе $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, изъ котораго дѣйствіемъ воды можетъ быть снова получена сульфокислота. Итакъ, строеніе послѣдней выразится:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH,$$

при чемъ остается нерѣшеннымъ вопросъ, имѣетъ ли группа SO_2 строеніе $S\langle{}^{O}_{O}|$ или $S\langle\!\langle{}^{O}_{O}$, другими словами, является ли сѣра четырех- или шестиатомной. Сульфокислоты являются очень сильными кислотами; онѣ представляютъ собою кристаллическія, сильно гигроскопическія тѣла, легко растворимыя въ водѣ.

Въ только что упомянутыхъ соединеніяхъ $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, *хлорангидридахъ сульфокислотъ*, посредствомъ обработки ихъ водородомъ *in statu nascendi* атомъ хлора замѣщается водородомъ; получающіяся при этомъ соединенія $C_nH_{2n+1}—SO_2H$ называются *сульфиновыми кислотами*. При дѣйствіи натріевой соли сульфиновой кислоты на галоидопроизводное углеводорода получаются сульфоны (**67**):

$$C_2H_5S\langle^{O_2}_{\boxed{Na + Br}}C_2H_5 = {C_2H_5 \atop C_2H_5}>SO_2 + NaBr,$$

структура которыхъ видна по ихъ образованію.

Азотистыя соединенія.

I. Амины.

69. Въ п. **65** было подчеркнуто, что свойства неорганическихъ соединеній въ произведенныхъ отъ нихъ соединеніяхъ органическихъ во многихъ случаяхъ выступаютъ еще яснѣе. Соединенія, о которыхъ мы будемъ говорить въ этомъ отдѣлѣ, даютъ новый превосходный примѣръ въ этомъ смыслѣ.

Подъ *аминами* вообще подразумѣваютъ соединенія, которыя могутъ быть произведены отъ амміака замѣщеніемъ его водородныхъ атомовъ углеводородными радикалами. Наиболѣе характернымъ свойствомъ амміака является то, что онъ образуетъ соли съ кислотами, прямо присоединяясь къ послѣднимъ:

$$NH_3 + H{\cdot}X = NH_4X.$$

При этомъ азотъ становится изъ трехатомнаго пятиатомнымъ, отъ чего зависятъ его основныя свойства. То же самое можно сказать и объ аминахъ.

Они проводятъ—по меньшей мѣрѣ низшіе члены—въ эквимолекулярныхъ водныхъ растворахъ электрическій токъ лучше, чѣмъ амміакъ (ср. „Неорган. Химія" п.п. **66** и **238**) и слѣдовательно являются болѣе сильными основаніями, чѣмъ онъ.

Точно такъ же обстоитъ дѣло съ тѣми органическими соединеніями, которыя соотвѣтствуютъ гидрату окиси амонія NH_4OH. Послѣдній неизвѣстенъ въ свободномъ состояніи; но онъ образуется въ водныхъ растворахъ амміака; онъ представляетъ собою весьма непостоянное соединеніе и уже кипяченіемъ раствора разлагается цѣликомъ на воду и амміакъ. Его основныя свойства весьма слабы, т. е. водные растворы содержатъ небольшое количество іоновъ $NH_4^{\cdot}$ и OH', такъ какъ соединеніе это проявляетъ большую наклонность къ распаденію на NH_3 и H_2O. Но такое распаденіе оказывается уже невозможнымъ для соединеній, которыя вмѣсто четырехъ водородныхъ атомовъ группы NH_4 содержатъ четыре углеводородныхъ радикала; напротивъ, эти соединенія, какъ показалъ опытъ, являются очень устойчивыми. Такъ какъ азотъ въ этомъ случаѣ не можетъ снова стать трехатомнымъ, то основныя свойства этихъ соединеній—въ сравненіи съ NH_4OH—настолько усиливаются, что амины разлагаются на іоны такъ же лег-

ко, какъ и щелочи, т. е. уже при разведенiи до $^1/_{100}$ нормальнаго разведенiя диссоцiацiя оказывается почти полной.

Амины образуютъ съ платиной и золотомъ двойныя соли, сходныя съ двойными солями аммiака $(NH_4)_2PtCl_6$ и $(NH_4)AuCl_4$.

Номенклатура и изомерiя.

70. Смотря потому, сколько водородныхъ атомовъ аммiака—одинъ два или всѣ три—замѣнены углеводородными радикалами, амины называются *первичныхъ* (амидныя основанiя, амиды), *вторичными* (имидныя основанiя, имиды) и *третичными* (нитрильныя основанiя, нитрилы). Соединенiя NR_4OH (R—углеводородный радикалъ) носятъ названiе *тетразамѣщенныхъ аммонiйныхъ основанiй.*

Изомерiя аминовъ зависитъ отъ разныхъ причинъ. Прежде всего она можетъ, какъ у алкоголей и т. д., покоиться на строенiи углеродныхъ цѣпей; затѣмъ изомерiю можетъ обусловливать положенiе атома азота въ частицѣ и, наконецъ, обѣ эти причины вмѣстѣ. Кромѣ того, здѣсь нужно еще принять во вниманiе первичный, вторичный или третичный характеръ амина.

Соединенiе C_3H_9N можетъ быть: пропилъ или изопропиламинъ $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$ или $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH \cdot NH_2$, первичный; метилэтиламинъ

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> NH$, вторичный; триметиламинъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> N$, третичный.

Способы образованiя.

71. Если нагрѣвать водный или спиртовый растворъ аммiака съ галоидопроизводнымъ, то происходитъ слѣдующiй процесъ:

$$\text{I. } C_nH_{2n+1} \cdot Cl + pNH_3 = C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HCl + (p-1)NH_3;$$

Углеводородный радикалъ становится на мѣсто одного водороднаго атома NH_3, который съ атомомъ хлора изъ галоидопроизводнаго образуетъ хлороводородъ. Получаемый такимъ образомъ хлористый водородъ встрѣчаетъ въ растворѣ какъ аммiакъ, такъ и первичный аминъ и соединяется поэтому съ обоими.

Остающiйся свободный первичный аминъ реагируетъ съ галоидопроизводнымъ такимъ же образомъ дальше:

$$\text{II. } C_nH_{2n+1}Cl + NH_2C_nH_{2n+1} = (C_nH_{2n+1})_2NH \cdot HCl.$$

Нѣкоторая часть и этого вторичнаго амина остается свободной и реагируетъ дальше:

$$\text{III. } (C_nH_{2n+1})_2NH + C_nH_{2n+1}Cl = (C_nH_{2n+1})_3N \cdot HCl.$$

И наконецъ, третичный аминъ, освобождающійся изъ соли подъ дѣйствіемъ амміака, присоединяется къ галоидопроизводному и даетъ галоидную соль тетразамѣщеннаго аммонія:

IV. $(C_nH_{2n+1})_3N+C_nH_{2n+1}Cl=(C_nH_{2n+1})_4N\cdot Cl$.

При вышеприведенныхъ разсужденіяхъ допускалось, что амміакъ взятъ въ избыткѣ; но если даже этого и нѣтъ, то вообще при нагрѣваніи галоидопроизводныхъ съ амміакомъ процессъ протекаетъ всѣ эти четыре фазы. Конечнымъ продуктомъ этого процесса является, слѣдовательно, смѣсь первичныхъ, вторичныхъ, третичныхъ аминовъ и тетразамѣщенныхъ аммонія. Но все же часто можно выбрать такое отношеніе амміака и галоидозамѣщеннаго, что получается опредѣленный аминъ, какъ главный продуктъ. Природа углеводороднаго радикала оказываетъ также большое вліяніе на родъ получаемаго продукта реакціи.

Отдѣленіе аминовъ отъ аммонійныхъ основаній очень легко, такъ какъ въ то время, какъ амины летучи, а низшіе представители ихъ даже газообразны, аммонійныя основанія неспособны перегоняться. Слѣдовательно, если къ смѣси галоидныхъ солей аминовъ и аммонійныхъ основаній прибавить ѣдкаго кали и подвергнуть растворъ дестилляціи, то перегонятся только амины. Для выдѣленія галоидныхъ солей первичныхъ аминовъ изъ полученной смѣси примѣняется главнымъ образомъ фракціонная кристаллизація, по меньшей мѣрѣ, для низшихъ членовъ ряда; высшіе члены удобнѣе раздѣляетъ фракціонной перегонкой (см. также п. **72**).

Существуютъ различные способы полученія первичныхъ аминовъ безъ примѣси вторичныхъ и третичныхъ (см. п.п. **75**, **85**, **354** и **409**).

Скорость образованія іодистыхъ (или бромистыхъ) солей тетразамѣщенныхъ аммонійныхъ соединеній изъ триэтиламина и іодопроизводнаго (или бромопроизводнаго) углеводорода опредѣлялась Меншуткинымъ. Это бимолекулярная реакція:

$$N(CH_3)_3+CH_3J=N(CH_3)_4J,$$

протекающая сообразно уравненію:

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)$$

(„Неорг. Хим.“ п. **50**), гдѣ k—постоянная реакціи, a и b—выраженныя въ молекулахъ первоначальныя количества амина и іодопроизводнаго въ единицѣ объема и x—количество обоихъ, вошедшее по истеченіи времени t въ реакцію. Въ дѣйствительности результаты опытовъ доказываютъ постоянство k, вычисленной изъ приведеннаго уравненія.

При постановкѣ такихъ опытовъ смѣшивались опредѣленныя количества амина и іодопроизводнаго въ одномъ и томъ же растворителѣ; температура держалась постоянной и черезъ опредѣленные промежутки времени t опредѣлялась величина x. Оказывается, что постоянство k проя-

вляется въ самыхъ разнообразныхъ растворителяхъ. Но большое различіе величинъ k зависитъ обыкновенно отъ растворителей. При взаимодѣйствіи триэтиламина и іодистаго этила, если растворителемъ служилъ гексанъ, величина k опредѣлялась въ 0,000180. Если же оба реагента растворялись въ метиловомъ спиртѣ, то k=0,0516, т. е. въ 286,6 разъ больше.

Это не единичный случай; при очень многихъ реакціяхъ растворитель оказываетъ сильное вліяніе на скорость реакціи. Удовлетворительнаго объясненія этого явленія у насъ еще нѣтъ.

Свойства.

72. Первичные, вторичные и третичные амины рѣзко отличаются другъ отъ друга своимъ неодинаковымъ отношеніемъ къ азотистой кислотѣ HONO.

Первичные амины при дѣйствіи азотистой кислоты даютъ спиртъ съ выдѣленіемъ свободнаго азота:

$$\begin{array}{l|l|}C_nH_{2n+1} & NH_2 \\ +OH & NO\end{array} = C_nH_{2n+1}OH + N_2 + H_2O,$$

процессъ, совершенно аналогичный разложенію азотистокислаго аммонія на воду и азотъ:

$$NH_3 \cdot HONO = \left|\begin{array}{c|c|}H & NH_2 \\ HO & NO\end{array}\right| = 2H_2O + N_2.$$

Вторичные амины даютъ съ азотистой кислотой нитрозосоединенія, нитрозамины:

$$(C_nH_{2n+1})_2N\boxed{N + HO}NO = (C_nH_{2n+1})_2N \cdot NO + H_2O,$$

желтоватыя жидкости съ своеобразнымъ запахомъ, мало растворимыя въ водѣ. Концентрированой соляной кислотой они легко превращаются снова въ вторичные амины. Отсюда становится ясной и вышеприведенная структура ихъ, потому что, если бы нитрогруппа была присоединена ея кислородомъ или азотомъ къ атому углерода, то этимъ способомъ нельзя было бы снова получить вторичнаго амина.

Наконецъ, третичные амины не вступаютъ въ реакцію съ азотистой кислотой, но окисляются ею.

Такимъ образомъ отношеніе аминовъ къ азотистой кислотѣ является средствомъ различать три класса ихъ. Но азотистой же кислотой можно пользоваться для выдѣленія чистыхъ вторичныхъ и третичныхъ аминовъ изъ ихъ смѣсей. Если къ солянокислому раствору такой смѣси прибавить концентрированнаго раствора азотистокислаго натрія, то вторичный аминъ переходитъ въ нитрозаминъ, собирающійся въ видѣ маслянистаго слоя сверху водянистой жидкости. Онъ можетъ быть отдѣленъ посред-

ствомъ дѣлительной воронки и затѣмъ извлеченъ эфиромъ; третичный же аминъ не вступаетъ въ реакцію и остается въ видѣ соли въ водномъ растворѣ, откуда можетъ быть полученъ перегонкой при введеніи въ растворъ ѣдкихъ щелочей. Первичный аминъ при этихъ манипуляціяхъ разлагается.

Другой способъ опредѣленія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ аминовъ состоитъ въ томъ, что опредѣляютъ количество углеводородныхъ радикаловъ, которые аминъ можетъ еще присоединить. Если, напримѣръ, соединеніе C_3H_9N тождественно съ пропиламиномъ $C_3H_7NH_2$, то при нагрѣваніи съ іодистымъ метиломъ оно даетъ соединеніе $\begin{matrix} C_3H_7 \\ (C_3H)_3 \end{matrix}\!\!>NJ$ или $C_6H_{16}NJ$; если же это $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>NH$, то при той же обработкѣ должно получится $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>NJ$, или $C_5H_{14}NJ$; если наконецъ C_3H_9N представляетъ собою $(CH_3)_3N$, то мы получимъ $(CH_3)_4NJ = C_4H_{12}NJ$. По анализу полученнаго іодистаго тетразамѣщеннаго (опредѣленіе J) можно опредѣлить, представляетъ ли собою соединеніе C_3H_9N первичный, вторичный или третичный аминъ.

Отдѣльные члены ряда.

73. Низшіе члены представляютъ собою горючіе газы, сильно растворимые въ водѣ; такъ, напримѣръ, 1 литръ воды при $12,5^0$ растворяетъ 1150 объемовъ метиламина. Слѣдующіе члены обладаютъ низкой точкой кипѣнія и смѣшиваются съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. Эти послѣдніе и низшіе члены обладаютъ своеобразнымъ запахомъ (вареныхъ раковъ). Высшіе члены не пахнутъ и нерастворимы въ водѣ. Удѣльный вѣсъ аминовъ замѣтно меньше 1. Уд. вѣсъ метиламина при—11^0 только 0,699. Слѣдующая табличка даетъ представленіе о точкахъ кипѣнія:

Углеводородный радикалъ.	Первичный аминъ.	Вторичный аминъ.	Третичный аминъ.
Метилъ	-6^0	$+7^0$	$+3,5^0$
Этилъ	+19	55	90
n-пропилъ	49	98	156
n-бутилъ	76	160	215
n-октилъ	180	297	366

Метиламинъ содержится въ растеніи *Mercurialis perenis*, ди- и триметиламинъ въ сельдяномъ разсолѣ.

Триметиламинъ легко получается нагрѣваніемъ нашатыря съ формальдегидомъ въ автоклавѣ до 120—160^0:

$$2NH_4Cl + 9CH_2O = 2N(CH_3)_3 \cdot HCl + 3CO_2 + 3H_2O.$$

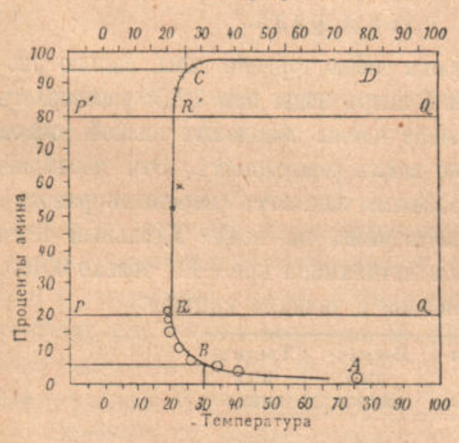
Гидратъ окиси тетраметиламмонія получается, если къ раствору его хлористой соли въ метиловомъ спиртѣ прибавить эквивалентное количество ѣдкаго кали. При этомъ выдѣляется хлористый калій, отъ котораго и отфильтровываютъ полученный гидратъ окиси тетраметиламмонія. Къ раствору прибавляется немного воды и затѣмъ онъ испаряется при 35° въ разрѣженномъ пространствѣ, при чемъ весь спиртъ отгоняется. Тогда выкристаллизовываются гидраты основанія, представляющіе собою очень гигроскопичное и жадно поглощающее углекислоту вещество.

Структура аммонійныхъ основаній слѣдующая: атомъ азота является единственнымъ многовалентнымъ атомомъ, который способенъ присоединить четыре одноатомныхъ углеводородныхъ группы и одинъ одноатомный гидроксильный остатокъ; слѣдовательно азотъ въ этихъ тѣлахъ долженъ быть признанъ пятиатомнымъ, и тогда структура аммонійныхъ основаній будетъ:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \searrow & & \nearrow C_rH_{2r+1} \\ C_mH_{2m+1} \rightarrow & N & \\ C_pH_{2p+1} \nearrow & & \searrow OH \end{matrix},$$

гдѣ n, m, p и r могутъ быть одинаковы или различны.

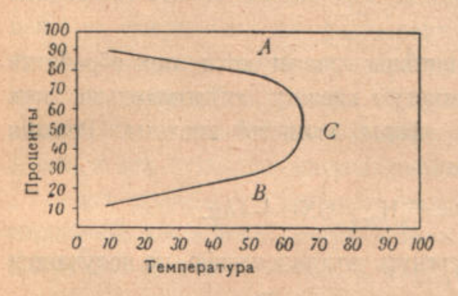
74. Триэтиламинъ растворимъ въ водѣ, но растворъ этотъ около 20° отстаивается, т. е. въ немъ образуются два слоя жидкости (фазы). Верхній слой представляетъ собою растворъ воды въ аминѣ, нижній—амина въ водѣ. Если жидкость имѣетъ около 20°, то при самомъ небольшомъ повышеніи температуры—достаточно, напримѣръ, обхватить сосудъ теплыми руками—можно вызвать образованіе двухъ слоевъ.



Фиг. 28.
Кривая растворимости тріэтиламина и H_2O.

Вслѣдствіе чего и при какихъ обстоятельствахъ происходитъ это разслаиванье легко видѣть по двусторонней кривой, изображающей взаимную растворимость системы вода + аминъ. Этотъ аминъ (фиг. 28) растворимъ въ теплой водѣ меньше, чѣмъ въ холодной и при температурѣ ниже 20° смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. Если къ водѣ, имѣющей температуру, напр., 30° приливать постепенно аминъ, то онъ будетъ растворяться до тѣхъ поръ, пока содержаніе его въ водѣ не достигнетъ 5% (см. фиг. 28). Тогда растворъ оказывается насыщеннымъ. При вливаніи дальнѣйшихъ порцій амина образуется второй слой жидкости. Если, наоборотъ, приливать воды къ триэтиламину, то будетъ происходить раствореніе послѣдней до тѣхъ поръ, пока содержаніе воды въ аминѣ при температурѣ 25° не достигнетъ 5% (фиг. 28). При дальнѣйшемъ прибавленіи воды снова образуется два слоя. Короче кривая *DC* представляетъ собою растворимость воды въ триэтиламинѣ, линія *AB*—

триэтиламина въ водѣ. Если температура понижается, то съ одной стороны повышается растворимость воды въ аминѣ, а съ другой—амина въ водѣ, пока кривыя растворимости не встрѣтятся между *B* и *C*. Тогда все поле оказывается раздѣленнымъ кривою растворимости на двѣ части. Всѣ точки внутри *ABCD* соотвѣтствуютъ двумъ слоямъ жидкости, всѣ точки внѣ этой кривой—однородной смѣси. Если, напримѣръ, провести абсциссу *PQ* для смѣси въ 20% амина и 80% воды, то привсѣхъ температурахъ до точки *R* смѣсь будетъ однородной, а выше ея—неоднородной. Вслѣдствіе чрезвычайно крутого поворота отрѣзка кривой *BC* въ данномъ случаѣ (чего въ большинствѣ случаевъ не наблюдается) уже ничтожное повышеніе температуры должно вызывать замѣтное раздѣленіе жидкостей, такъ какъ въ то время, когда при температурѣ около 20° при *R* образуются двѣ жидкости, если водный слой содержитъ 20% амина, этотъ слой уже при температурѣ всего на одинъ градусъ ниже, въ точкѣ *R'*, долженъ содержать 80% амина для того, чтобы жидкости раздѣлились. Вслѣдствіе этого все дѣло заключается въ томъ, что вслѣдствіе ничтожнаго повышенія температуры должно выдѣлиться такое количество воды, чтобы содержаніе амина въ слоѣ воды повысилось съ 20% до 80%.



Фиг. 29.
Обычное направленіе кривой растворимости двухъ жидкостей.

Уже было замѣчено, что двусторонняя кривая растворимости для системы вода+триэтиламинъ на отрѣзкѣ *BC* (фиг. 28) имѣетъ своеобразное направленіе. И еще въ одномъ отношеніи вся кривая отличается отъ обычныхъ случаевъ. По большей части взаимная растворимость отчасти смѣшивающихся жидкостей возрастаетъ съ температурой такъ же, какъ растворимость твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ. Въ этомъ случаѣ кривая имѣетъ обратное направленіе, какъ это видно на фиг. 29. Такую же кривую убывающей растворимости даютъ очень многіе дериваты пиперидина; они принадлежатъ, слѣдовательно, къ типу триэтиламина.

Высшая температура *C* (фиг. 29), при которой могутъ еще образоваться рядомъ два слоя жидкости, называется к р и т и ч е с к о й т е м п е р а т у р о й р а с т в о р а. Если она перейдена, то вся жидкость дѣлается однородной; если температура падаетъ ниже этой точки, то въ однородной жидкости появляются очень мелкія капельки, въ видѣ которыхъ снова выдѣляется вторая жидкость. Эта точка, когда жидкость мутится вслѣдствіе выдѣленія капелекъ, часто можетъ наблюдаться съ большой точностью. Такъ какъ часть *ACB* кривой во многихъ случаяхъ оказывается довольно пологой, то во многихъ случаяхъ критическая температура измѣняется меньше чѣмъ на 0,1° при измѣненіи отношенія количествъ смѣшиваемыхъ жидкостей на нѣсколько процентовъ.

Напротивъ, критическая температура раствора оказывается очень чувствительной къ прибавленіямъ самыхъ малыхъ количествъ какого-нибудь третьяго вещества. Такъ К р и с м е р ъ (Krismer) опредѣлилъ критическую температуру раствора для смѣси равныхъ количествъ абсолютнаго спирта и керосина въ 15°; при содержаніи въ смѣси 0,14% воды критическая температура раствора была уже 17,5° а при 1,04% воды—температура поднялась до 30,9°. Поэтому критическая температура растворовъ оказывается очень чувствительнымъ способомъ для опредѣленія въ

спиртѣ (также въ древесномъ спиртѣ, ацетонѣ и т. д.) ничтожныхъ количествъ воды.

II. Нитросоединенія.

75. При дѣйствіи азотистокислаго серебра на іодопроизводное образуются два соединенія,—оба съ формулою молекулы $C_nH_{2n+1}NO_2$. Они существенно отличаются другъ отъ друга по точкѣ кипѣнія. Если мы взяли для опыта, напр., іодистый этилъ, то получается соединеніе $C_2H_5NO_2$ съ точкою кипѣнія 17° и другое съ точкой кипѣнія 113—114°. Вслѣдствіе такого различія въ точкахъ кипѣнія эти изомеры легко раздѣлить фракціонной перегонкой.

Соединенія съ низкой точкой кипѣнія разлагаются при обработкѣ ѣдкими щелочами на алкоголь и азотистую кислоту; слѣдовательно, ихъ нужно разсматривать, какъ сложные эфиры азотистой кислоты. Реакція ихъ образованія идетъ по уравненію:

$$C_nH_{2n+1}|\underline{J + Ag}|ONO = C_nH_{2n+1}ONO + JAg.$$

Если эти сложные эфиры подвергнуть возстановленію, то получается спиртъ и амміакъ.

Соединенія съ высокой точкой кипѣнія, называемыя *нитросоединеніями*, обладаютъ совершенно другими свойствами. При дѣйствіи на нихъ ѣдкими щелочами мы не получимъ азотистокислыхъ солей и спиртовъ; при возстановленіи оба кислородныхъ атома замѣщаются атомами водорода и получаются первичные амины:

$$C_nH_{2n+1}NO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2.$$

Отсюда видно, что въ этихъ соединеніяхъ типа $C_nH_{2n+1}NO_2$ атомъ азота долженъ быть присоединенъ прямо къ углеродному атому, какъ въ аминахъ. Съ другой стороны атомы кислорода могутъ быть связаны только съ азотомъ, т. к. возстановленіе въ аминъ происходитъ уже при обыкновенной температурѣ, и кислородъ, связанный съ углеродомъ, не можетъ быть отнятъ этимъ путемъ. Ни изъ алкоголей, ни изъ эфировъ нельзя возстановленіемъ при низкой температурѣ получить соединеній, не содержащихъ кислорода. На основаніи всего этого мы приходимъ къ заключенію, что нитросоединенія имѣютъ строеніе:

$$C_nH_{2n+1}—NO_2.$$

Соединенія, содержащія группу NO_2, азотъ которой связанъ непосредственно съ углеродомъ, называются нитросоединеніями; группа NO_2 называется нитрогруппой.

Соединенiе $CH_3 \cdot NO_2$ называется нитрометаномъ; $C_2H_5 \cdot NO_2$— нитроэтаномъ и т. д. Слѣдовательно, названiя этихъ соединенiй образуются прибавленiемъ къ названiю предѣльнаго углеводорода приставки „нитро". Члены этого гомологическаго ряда вообще называются ***нитропараффинами;*** они представляютъ собою безцвѣтныя жидкости съ эфирнымъ запахомъ. Низшiе члены мало растворимы въ водѣ. Нитросоединенiя перегоняются не разлагаясь.

76. Нитросоединенiя обладаютъ многими очень характерными свойствами. Одно изъ этихъ свойствъ—способность замѣщать одинъ водородный атомъ щелочными металлами, въ особенности натрiемъ. Лучше всего получается это соединенiе при смѣшенiи спиртоваго раствора нитросоединенiя съ спиртовымъ же растворомъ этилата или метилата натрiя. При этомъ образуется бѣлый мелкокристаллическiй осадокъ, имѣющiй для нитроэтана, напримѣръ, составъ $C_2H_3NaNO_2$. Малой растворимостью этихъ натрiевыхъ соединенiй въ абсолютномъ алкоголѣ можно съ успѣхомъ пользоваться для отдѣленiя нитропараффиновъ отъ другихъ веществъ.

Эта способность замѣщать водородъ натрiемъ проявляется у нитросоединенiй лишь тогда, когда у атома углерода, съ которымъ связана нитрогруппа, стоитъ по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ водорода. Это видно изъ того, что въ то время, какъ вторичный нитропропанъ $CH_3 \cdot CH{<}{}^{CH_3}_{NO_2}$ наряду съ нитроэтаномъ даетъ металлопроизводное, третичный нитробутанъ $(CH_3)_3{\equiv}C \cdot NO_2$ не даетъ. Вслѣдствiе этого раньше вообще полагали, что въ этихъ натрiевыхъ соединенiяхъ атомъ металла становится на мѣсто атома водорода, связаннаго съ тѣмъ же углероднымъ атомомъ, у котораго стоитъ нитрогруппа, и поэтому представляли строенiе $C_2H_4NaNO_2$ въ видѣ:

$$CH_3 \cdot C{\equiv}\begin{matrix} NO_2 \\ H \\ Na \end{matrix} \cdot$$

Однако было доказано, что это не вѣрно. Сравн. п. **291**.

Если мы подѣйствуемъ на щелочный растворъ нитросоединенiя бромомъ, то одинъ или нѣсколько атомовъ водорода замѣстятся бромомъ; мы предполагаемъ, что эти атомы водорода присоединены къ тому же углеродному атому, съ которымъ связана и нитрогруппа. Послѣднее можно доказать тѣмъ же способомъ, какъ и замѣщенiе металлами: въ $CH_3 \cdot CHBrNO_2$ можно ввести еще одинъ атомъ брома, а въ $CH_3 \cdot C{}^{Br}_{NO_2}{-}CH_3$ нельзя.

77. Очень характерно для нитросоединенiй ихъ отношенiе къ азотистой кислотѣ; реакцiя съ азотистой кислотой даетъ способъ раздѣленiя первичныхъ, вто-

ричныхъ и третичныхъ нитросоединеній другъ отъ друга. Обработку азотистой кислотой ведутъ слѣдующимъ образомъ: къ щелочному раствору прибавляютъ азотистокислаго натрія, а затѣмъ приливаютъ разбавленной сѣрной кислоты. При этой операціи первичныя нитросоединенія даютъ нитроловыя кислоты:

$$CH_3 \cdot C \boxed{H_2 + O} NOH = CH_3C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$
$$\quad \diagdown NO_2$$

Строеніе этихъ соединеній ясно изъ другой реакціи ихъ полученія, при дѣйствіи гидроксиламина H_2NOH на двубромистыя производныя нитросоединеній:

$$CH_3 \cdot C \boxed{Br_2 + H} NOH = CH_3C \begin{matrix} /\!\!/ NOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + 2HBr.$$
$$\quad \diagdown NO_2$$

Нитроловыя кислоты растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ, образуя металлическія соединенія, при чемъ растворъ окрашивается въ кровавокрасный цвѣтъ. Эта реакція очень характерна. Получающіяся при этомъ соединенія хорошо кристаллизуются, но они очень непрочны.

Вторичныя соединенія даютъ при той же обработкѣ псевдонитролы. Предполагаютъ, что въ нихъ существуетъ группа атомовъ $=C \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$, хотя нельзя привести вполнѣ исчерпывающихъ доказательствъ въ пользу такой структурной формулы.

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup \boxed{H + HO} \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \diagdown NO = \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Псевдонитролы—безцвѣтныя твердыя тѣла, которыя при переходѣ въ жидкое состояніе—при плавленіи или раствореніи—окрашиваются въ интенсивный синій цвѣтъ, характерный для нихъ.

Наконецъ, третичныя нитросоединенія не измѣняются при дѣйствіи азотистой кислоты.

Изъ другихъ свойствъ нитросоединеній должно быть упомянуто еще то, что при дѣйствіи на нихъ соляной кислоты при нагрѣваніи они разлагаются и даютъ при этомъ гидроксиламинъ и предѣльныя кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода въ частицѣ:

$$\underset{\text{нитроэтанъ}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2} + H_2O = \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3\ CO \cdot OH} + H_2NOH.$$

Эта реакція можетъ быть объяснена тѣмъ, что сначала образуется гидроксамовая кислота:

$$R \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightarrow \underset{\text{гидроксамовая кислота}}{R \cdot C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown OH \end{matrix}},$$

которая съ водою распадается на кислоту и гидроксиламинъ:

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = R\ C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2NOH$$

гидроксамовая кислота — кислота — гидроксиламинъ

I. Соединенія съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмою и висмутомъ.

78. Амміакъ легко соединяется съ кислотами, давая соли. Фосфористый водородъ тоже обладаетъ этимъ свойствомъ, но соли фосфонія PH_4X уже водою разлагаются снова на кислоту и фосфористый водородъ.

Въ мышьяковистомъ и сурьмянистомъ водородѣ основной характеръ совершенно исчезаетъ; висмутъ не даетъ водороднаго соединенія; въ самомъ дѣлѣ, висмутъ обладаетъ еще очень слабо выраженными свойствами металлоида.

Амміакъ трудно окисляется и при обыкновенной температурѣ кислородъ воздуха на него совершенно не дѣйствуетъ. Фосфористый, мышьяковистый и сурьмянистый водородъ легко окисляются.

Всѣ эти свойства мы также встрѣчаемъ у органическихъ соединеній этихъ металловъ.

Фосфины.

79. Амины представляютъ собою болѣе сильныя основанія, чѣмъ амміакъ; точно такъ же и фосфины болѣе сильныя основанія, чѣмъ PH_3; основность ихъ возрастаетъ вмѣстѣ съ числомъ водородныхъ атомовъ, замѣщенныхъ углеводородными радикалами.

Соли однозамѣщенныхъ фосфиновъ, напримѣръ, еще разлагаются водою, а дву- и трехзамѣщенныя уже не разлагаются. Тетразамѣщенныя основанія фосфонія PR_4OH представляютъ такія же сильныя основанія, какъ и аммонійныя основанія. При нагрѣваніи фосфоніевыхъ основаній они расщепляются на углеводородъ C_nH_{2n+2} и кислородныя соединенія:

$$(C_2H_5)_4P{\cdot}OH = C_2H_6 + (C_2H_5)_3PO.$$

Этимъ они отличаются отъ производныхъ аммонія, дающихъ при разложеніи, какъ указано выше, спиртъ (или $C_nH_{2n}+H_2O$) и трехзамѣщенный аминъ. Приведенное выше кислородное соединеніе называется окисью триэтилфосфина. Слѣдовательно здѣсь на первый планъ выступаетъ склонность фосфора давать кислородныя соединенія. Это видно также и по той легкости, съ которой окисляются фосфины. Окисленіе производится уже кислородомъ воздуха. Подъ дѣйствіемъ азотной кислоты PH_3 даетъ фосфорную кислоту $OP{\cdot}(OH)_3$; совершенно аналогично и фосфины присоединяютъ одинъ атомъ кислорода и затѣмъ еще такое количество атомовъ его, сколько есть въ частицѣ атомовъ водорода, связанныхъ непосредственно съ фосфоромъ, при чемъ эти водородные атомы переходятъ въ группы OH:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ H_2\end{matrix}P \text{ даетъ } \begin{matrix}CH_3 \\ (OH)_2\end{matrix}PO$$

Метилфосфиновая кислота

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ H\end{matrix}P \text{ даетъ } \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ (OH)\end{matrix}PO$$

Диметилфосфиновая кислота

и $(CH_3)_3P$ даетъ $(CH_3)_3PO$.

Окись триэтилфосфина

Структура этихъ соединеній можетъ быть установлена между прочимъ по тому, что однозамѣщенныя фосфиновыя кислоты двуосновны, двузамѣщенныя—одноосновны, тогда какъ окиси трехзамѣщеннаго фосфина не обладаютъ совсѣмъ кислотными свойствами.

Фосфины представляютъ собою безцвѣтныя жидкости съ рѣзкимъ одуряющимъ запахомъ; трехзамѣщенный фосфинъ въ очень разведенномъ состояніи имѣетъ запахъ гіацинтовъ.

Способъ образованія. Дѣйствіемъ галоидопроизводныхъ на PH_3 получаются только третичные фосфины и соединенія фосфонія. Первичные и вторичные фосфины получаются при нагрѣваніи іодистаго фосфонія PH_4J съ іодопроизводными и окисью цинка.

Арсины.

80. Первичные и вторичные арсины $H_2AsC_nH_{2n+1}$ и $HAs(C_nH_{2n+1})_2$ получаются при возстановленіи моно- и диметилмышьяковой кислотъ:

$$CH_3HAsO{\cdot}OH \text{ соотв. } (CH_3)_2AsO{\cdot}OH$$

при помощи цинковой амальгамы и соляной кислоты. Первичные и вторичные арсины сейчасъ же окисляются на воздухѣ. Третичные арсины дѣйствіемъ воды не превращаются въ основанія. Они получаются при дѣйствіи цинкорганическихъ соединеній на $AsCl_3$, а также при взаимодѣйствіи мышьяковистаго натрія и іодопроизводныхъ:

$$AsNa_3 + 3\ C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Тетразамѣщенныя арсоніевыя основанія, получаемыя присоединеніемъ галоидопроизводнаго къ третичному арсину и дальнѣйшей обработкой полученнаго галоидопроизводнаго арсина гидратомъ окиси серебра, обладаютъ сильными основными свойствами.

Изъ соединеній мышьяка лучше всего изслѣдованы соединенія какодила, названныя такъ открывшимъ ихъ Бунзеномъ за отвратительный запахъ. Они очень ядовиты. Какодиломъ называютъ одноатомную группу $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}As-$. *Окись какодила* $[(CH_3)_2As]_2O$ получается при перегонкѣ мышьяковистаго ангидрида съ уксуснокислыми солями щелочныхъ металловъ. Изъ окиси какодила могутъ быть получены всѣ остальныя соединенія какодила; такъ, напр., при нагрѣваніи окиси какодила съ соляной кислотой получается хлористый какодилъ.

Стибины.

Изъ сурьмы могутъ быть получены третичные стибины и тетразамѣщенныя стибиніевыя основанія. Первые легко окисляются, они, напримѣръ, воспламеняются на воздухѣ; послѣднія обладаютъ настолько же сильно выраженнымъ основнымъ характеромъ, какъ и аналоги N, P и As. Для сурьмы извѣстно также и пентазамѣщенное $Sb(CH_3)_5$, тогда какъ азотъ повидимому не способенъ давать пентазамѣщенныхъ производныхъ.

Бисмутины.

Висмутъ не имѣетъ водородистыхъ соединеній; но все же извѣстны третичные бисмутины, напримѣръ $(C_2H_5)_3Bi$; но эти соединенія очень непрочны при нагрѣваніи взрываютъ. Они не могутъ присоединять галоидопроизводнаго, а поэтому неизвѣстны также и бисмутоніевыя основанія.

II. Углеводородный радикалъ, связанный съ элементами углеродной группы.

81. Элементы, стоящіе въ одномъ столбцѣ періодической системы, распадаются на два отдѣла. Элементы одного отдѣла имѣютъ болѣе электроположительный, основной характеръ, а другіе—электроотрицательный, кислотный. Въ углеродной группѣ къ первымъ относятся титанъ, цирконій и торій, а ко второй—углеродъ, кремній, германій, олово и свинецъ, изъ которыхъ у послѣдняго электроотрицательныя свойства сильно ослаблены. Доказано, что вообще только элементы, принадлежащіе къ электроотрицательной подгруппѣ, способны давать соединенія съ углеводородами. Поэтому Менделѣевъ въ 1870 году могъ предсказать о неизвѣстномъ тогда германіѣ только по тому мѣсту, которое послѣдній долженъ былъ занять въ періодической системѣ элементовъ, что для него возможны соединенія съ углеводородами. Предсказаніе это было подтверждено позднѣе Винклеромъ, открывшимъ этотъ элементъ (ср. „Неорг. Хим.“ п. **217**.) Напротивъ, для титана, принадлежащаго къ электроположительной подгруппѣ и представляющаго во многихъ отношеніяхъ аналогъ кремнія, нельзя было получить такихъ соединеній.

Элементы кремній, германій, олово и свинецъ четырехатомны, какъ и углеродъ. Именно для кремнія было предпринято много попытокъ получить цѣпи атомовъ этого элемента на манеръ углеродныхъ цѣпей. Попытки эти были неудачны; можно было получить цѣпи только съ тремя атомами кремнія. Насколько до сихъ поръ извѣстно, атомы кремнія не обладаютъ свойствомъ связываться въ большихъ количествахъ другъ съ другомъ, какъ атомы углерода. Въ силу этого невозможна „химія кремнія“, аналогичная „химіи углерода“.

Углеводородныя соединенія кремнія аналогичны по своему характеру соединеніямъ углерода, построеннымъ такимъ же образомъ. Извѣстенъ, напримѣръ, кремнійтетраэтилъ $Si(C_2H_5)_4$ и тетраэтилметанъ $C(C_2H_5)_4$; оба эти соединенія—жидкости, на которыя при обыкновенной температурѣ не дѣйствуютъ ни дымящаяся азотная, ни дымящаяся сѣрная кислоты. Съ хлоромъ оба даютъ продукты замѣщенія. Соединеніе $(C_2H_5)_3SiH$, силикогептанъ, пахнетъ такъ же, какъ и $(C_2H_5)_3CH$—триэтилметанъ, керосиномъ.

Изъ органическихъ соединеній олова Попе приготовилъ такія, въ которыхъ атомъ олова соединенъ съ четырьмя различными группами; слѣдовательно, соединеніе это имѣетъ ассиметричный атомъ олова. Попе удалось даже раздѣлить полученныя соединенія на оптически активныя разновидности.

III. Металлоорганическія соединенія.

82. При нагрѣваніи іодистаго этила съ цинкомъ сначала образуется бѣлое кристаллическое соединеніе C_2H_5ZnJ; если его нагрѣвать сильнѣе, то получаются ZnJ_2 и $Zn(C_2H_5)_2$:

$$2C_2H_5ZnJ = Zn(C_2H_5) + ZnJ_2.$$

Цинкорганическія соединенія можно перегонять; это нужно производить въ аппаратѣ, изъ котораго воздухъ вытѣсненъ (напр., водородомъ), такъ какъ на воздухѣ они моментально воспламеняются.

Цинкорганическія соединенія—безцвѣтныя жидкости, тяжелѣе воды. Цинкметилъ кипитъ при 46°, цинкэтилъ—при 118° и цинкпропилъ—при 146°.

При дѣйствіи цинкорганическихъ соединеній на іодопроизводныя получаются углеводороды:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} \boxed{Zn + \begin{matrix} J \\ J \end{matrix}} \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + 2CH_3 \cdot CH_3.$$

Галоиды энергично дѣйствуютъ на цинкорганическія соединенія, при чемъ образуются галоидопроизводныя углеводородовъ.

Натріевыя и каліевыя соединенія углеводородовъ получаются при дѣйствіи натрія или калія на цинкорганическія соединенія. Натрій и калій растворяются въ цинкорганическихъ соединеніяхъ, выдѣляя эквивалентное количество цинка. Въ чистомъ видѣ соединенія этихъ двухъ элементовъ неизвѣстны, а извѣстны только въ видѣ растворовъ въ цинкорганическихъ соединеніяхъ.

Замѣчательныя органическія соединенія магнія были открыты Гриньяромъ. Если смѣшать стружки магнія съ совершенно сухимъ эфирнымъ растворомъ іодопроизводнаго (молекула послѣдняго на одинъ атомъ металла), то происходитъ реакція съ такимъ выдѣленіемъ тепла, что эфиръ начинаетъ кипѣть. При употребленіи большихъ массъ эфира металлъ совершенно переходитъ въ растворъ, при чемъ образуется соединеніе: C_nH_{2n+1}—Mg—J. Это соединеніе присоединяетъ къ себѣ еще одну частицу эфира, такъ какъ послѣ отгонки растворителя остатокъ содержитъ на одну частицу указаннаго соединенія еще частицу эфира. Но можно получить соединеніе R·Mg·X (X—галоидъ) и свободнымъ отъ эфира, если растворить галоидопроизводное углеводорода въ какомъ-нибудь другомъ растворителѣ (напр., бензолъ, нефтяной эфиръ и т. д.), прибавить стружекъ магнія и затѣмъ возбудить реакцію прибавленіемъ небольшихъ количествъ третичнаго амина или эфира, дѣйствующихъ при этомъ, какъ катализаторы. Дальше мы увидимъ, что приготовленные такимъ способомъ соединенія магнія (которыя на воздухѣ не воспламеня-

ются) могутъ примѣняться съ большимъ удобствомъ при синтезахъ вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, а также для другихъ синтетическихъ цѣлей. (См. п.п. **86** и **111**).

Галоидныя производныя магнійорганическихъ соединеній разлагаются водою по уравненію:

$$C_nH_{2n+1}MgCl + H_2O = C_nH_{2n+2} + Mg(OH)Cl.$$

При этомъ образуются предѣльные углеводороды.

Нитрилы и изонитрилы.

83. При перегонкѣ этилосѣрнокислаго калія съ ціанистымъ каліемъ получается жидкость съ чрезвычайно непріятнымъ запахомъ. При перегонкѣ жидкость эта дѣлится на двѣ фракціи, имѣющія одну и ту же формулу C_3H_5N. Одна фракція, этилкарбиламинъ, кипитъ при 78° и обладаетъ отвратительнымъ запахомъ первичной жидкости; другая, ціанистый этилъ, кипитъ при 97° и послѣ очистки пахнетъ не непріятно и не такъ сильно.

Отношеніе этихъ изомеровъ къ неорганическимъ кислотамъ совершенно различно. Этилкарбиламинъ вступаетъ съ ними въ реакцію уже при обыкновенной температурѣ; непріятный запахъ исчезаетъ и вещество, отдѣляющееся сначала отъ кислоты въ видѣ маслянистаго слоя, совершенно въ ней растворяется. Путемъ дестилляціи изъ этого раствора можно получить муравьиную кислоту, CH_2O_2, а если къ остатку прибавить ѣдкаго кали и снова начать перегонку, то получимъ въ отгонѣ этиламинъ, на основаніи чего мы можемъ заключить, что азотъ соединенія C_3H_5N связанъ прямо съ этильной группой.

$$C_3H_5N + 2H_2O = \underset{\text{Муравьиная кислота}}{CH_2O_2} + C_2H_5NH_2.$$

Ціанистый этилъ тоже вступаетъ въ реакцію съ неорганическими кислотами, при обыкновенной температурѣ медленно и быстрѣе при температурѣ кипѣнія. Но по окончаніи реакціи (которая ведется въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ), если мы подвергнемъ массу перегонкѣ, то въ погонѣ получимъ пропіоновую кислоту $C_3H_6O_2$, т. е. кислоту, имѣющую такое же количество атомовъ углерода, какъ и первоначальное соединеніе C_3H_5N. Если же и здѣсь усреднить остатокъ отъ перегонки ѣдкой щелочью и снова начать перегонку, то также получимъ летучее основаніе—аммiакъ. Слѣдовательно, въ ціанистомъ этилѣ азотъ не можетъ быть связанъ непосредственно съ углеводороднымъ радикаломъ.

$$C_3H_5N + 2H_2O = C_3H_5O_2 + NH_3$$

Пропіоновая кислота.

На основаніи всего вышесказаннаго мы приходимъ къ заключенію, что въ соединеніи съ низкой точкой кипѣнія азотъ присоединенъ непосредственно къ этильному радикалу и что три углеродныхъ атома не могутъ быть всѣ связаны другъ съ другомъ, такъ какъ одинъ углеродный атомъ очень легко отщепляется въ видѣ муравьиной кислоты. Въ соединеніи съ болѣе высокой точкой кипѣнія, напротивъ, должна быть цѣпь изъ трехъ атомовъ углерода (потому что она есть въ пропіоновой кислотѣ) и азотъ не связанъ прямо съ этильнымъ радикаломъ. Если на основаніи этихъ данныхъ попытаться составить структурныя формулы, то мы получимъ слѣдующее:

I. $C_2H_5—NC$. и II. $C_2H_5—CN$;

по способу образованія этихъ соединеній въ нихъ должна содержаться группа CN.

Соединенія съ строеніемъ I носятъ названіе карбиламиновъ или изонитриловъ, соединенія съ формулой II называются ціанистыми соединеніями или нитрилами.

Первыя называются по углеводородному радикалу, входящему въ составъ, метилкарбиламинъ, этилкарбиламинъ и т. д., послѣднія обозначаются прилагательнымъ „ціанистый“ — ціанистый метилъ и т. д. или какъ нитрилы кислотъ, которыя изъ нихъ могутъ быть получены; такъ, напримѣръ, $CH_3.CN$ называется ацетанитрилъ, $C_2H_5.CN$ пропіонитрилъ и т. д.

Строеніе группъ —NC и —CN заслуживаетъ особеннаго вниманія. Ихъ представляютъ въ видѣ: $—\overset{V}{N}$≣C и $—C\equiv\overset{III}{N}$, т. е. въ одномъ случаѣ предполагаютъ между C и N тройную связь, въ другомъ — четверную. Почему отдаютъ предпочтеніе этому представленію передъ другой структурой, напримѣръ, $—\underset{\wedge}{C}—N=$, въ которой имѣются свободныя единицы сродства — будетъ обосновано ниже (**127—130**).

Нѣкоторые химики, именно Нефъ, предполагаютъ въ карбиламинахъ существованіе двувалентнаго углероднаго атома, т. е. группы $—\overset{III}{N}=\overset{II}{C}$.

Карбиламины (изонитрилы).

84. Карбиламины получаются, какъ главный продуктъ при взаимодѣйствіи іодопроизводныхъ съ ціанистымъ *серебромъ*. Есть еще другой способъ образованія этихъ соединеній, при которомъ они получаются безъ примѣси нитриловъ, а именно дѣйствіемъ каліеваго щелока и хлороформа на первичные амины, напримѣръ:

$$C_2H_5N|H_2 + C|H\,Cl_3| + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_2H_5 \cdot NC.$$

Вслѣдствіе чрезвычайно сильнаго запаха карбиламиновъ эта реакція служитъ чрезвычайно чувствительной пробой на первичные амины, такъ какъ изъ вышеприведеннаго уравненія видно, что вторичные и третичные амины не даютъ карбиламиновъ, то слѣдовательно и сопровождающаго эту реакцію противнаго запаха при этомъ не получается. Уравненіе это требуетъ, чтобы въ аминѣ было еще два атома водорода, связанные непосредственно съ азотомъ.

Карбиламины—безцвѣтныя жидкости, почти неизмѣняемыя дѣйствіемъ щелочей. Кислотами они разлагаются, при чемъ получаются первичные амины и муравьиная кислота. Въ эфирномъ растворѣ при обработкѣ сухимъ HCl они даютъ непрочные продукты соединенія, напримѣръ: $2CH_3NC \cdot 3HCl$.

Нитрилы.

85. Нитрилы образуются какъ главный продуктъ при дѣйствіи ціанистаго калія на іодопроизводныя углеводородовъ или при сухой перегонкѣ этой соли съ каліевой солью кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты. Вмѣсто ціанистаго калія очень удобно примѣнять безводную желтую кровяную соль, $K_4Fe(CN)_6$.

Другой способъ приготовленія будетъ описанъ ниже (**106**). Кромѣ того нитрилы можно получать дѣйствіемъ щелочнаго раствора брома (такъ называемый бромный щелокъ) на первичные амины (реакція Гофмана). Происходящій при этомъ процессъ выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$C_7H_{15}CH_2NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_7H_{15}CH_2 \cdot NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O,$$
$$C_7H_{15}C|H_2\,N|Br_2| + 2NaOH = C_7H_{15}CN + 2NaBr + 2H_2O.$$

Реакція идетъ хорошо только у высшихъ членовъ первичныхъ аминовъ.

Нитрилы представляютъ собою жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ около 0,8 и обладаютъ своеобразнымъ запахомъ; низшіе члены растворимы въ водѣ; при нагрѣваніи какъ съ кислотами, такъ и со щелочами они превращаются въ жирныя кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода и амміакъ. Процессъ этотъ называется обмыливаньемъ. Нитрилы обладаютъ свойствомъ присоединять многія вещества; при этомъ многократная связь между углеродомъ и азотомъ переходитъ въ единичную. Примѣромъ можетъ служить присоединеніе водорода:

$$C_2H_5 \cdot CN + 4H = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH.$$

При этомъ получается первичный аминъ съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ.

Для этого возстановленія, которое даетъ хорошіе выходы главнымъ образомъ у высшихъ членовъ, вводятъ натрій въ кипящую смѣсь нитрила и абсолютнаго спирта.

О количествѣ другихъ продуктовъ присоединенія см. п. **105**.

Кислоты $C_nH_{2n}O_2$.

86. Какъ было замѣчено въ п. **82**, при дѣйствіи натрія на цинкорганическое соединеніе получается растворъ натрійорганическаго соединенія въ цинкорганическомъ соединеніи. Если въ этотъ растворъ пропустить сухую углекислоту, то образуется натріевая соль кислоты, содержащая углерода на одинъ атомъ больше, чѣмъ соотвѣтствующій радикалъ взятаго металлоорганическаго соединенія. Изъ натрійметила получается, напримѣръ, уксуснокислый натрій $C_2H_3O_2Na$. Для того, чтобы дать себѣ отчетъ въ происходящемъ процессѣ, нужно сдѣлать слѣдующее допущеніе: атомъ натрія отщепляется отъ углеводороднаго радикала и дѣйствуетъ на CO_2, соединяясь съ однимъ кислороднымъ атомомъ ея (такъ какъ Na обладаетъ большимъ сродствомъ къ кислороду). Вслѣдствіе этого $C\langle{}^{O}_{O}$ переходитъ въ $-C\langle{}^{O}_{ONa}$.

Такъ какъ у углероднаго атома этой группы есть одна свободная связь и такъ какъ у углероднаго радикала вслѣдствіе отщепленія атома Na тоже получается одна свободная связь, то мы должны далѣе допустить, что группа и радикалъ соединяются въ

$$C_nH_{2n+1}-C\langle{}^{O}_{ONa}.$$

Аналогично съ этимъ происходитъ образованіе кислотъ изъ галоидопроизводныхъ магнійорганическихъ соединеній Гриньяра (ср. п. **82**), которое можно изобразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$CH_3MgBr+CO_2=CO\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

продуктъ присоединенія

Этотъ продуктъ присоединенія разлагается водою слѣдующимъ образомъ:

$$CO\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix}+H_2O=CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix}+MgBrOH.$$

Согласно такому пониманію теченія реакцій мы должны допустить въ кислотахъ $C_nH_{2n}O_2$ существованіе группы $-C\langle{}^{O}_{OH}$, связанной съ уг-

леводороднымъ радикаломъ. Различные другіе способы образованія подтверждаютъ такое пониманіе.

Прежде всего мы должны здѣсь указать на синтезъ этихъ кислотъ, состоящій въ обработкѣ іодопроизводныхъ углеводородовъ ціанистымъ каліемъ и обмыливаніи полученнаго нитрила.

Это обмыливанье сводится къ присоединенію воды, которое можетъ произойти только въ группѣ $-C\equiv N$ при уничтоженіи связей между углеродомъ и азотомъ. Ибо, если бы это присоединеніе произошло гдѣ-нибудь въ другомъ мѣстѣ нитрила $CH_3.CH_2.CH_2 \ldots CN$, то цѣпь углеродныхъ атомовъ должна была бы разорваться, и кислота съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ не могла бы образоваться. При обмыливаньи получается кислота и амміакъ. Это можно представить слѣдующимъ образомъ.

Молекулы воды расщепляются на H и OH. Гидроксилъ присоединяется къ углероду, а водородъ къ азоту. Если процессъ этотъ происходитъ трижды, то три связи между углеродомъ и азотомъ уничтожаются:

$$CH_3C \begin{matrix} \diagup OHH \diagdown \\ -OHH- \\ \diagdown OHH \diagup \end{matrix} N.$$

Но образующаяся кислота не имѣетъ формулу $CH_3 \cdot CO_3H_3$, а $CH_3 \cdot COOH$; т. е. содержитъ одной частицей воды меньше. Но если соединеніе $CH_3 \cdot CO_3H_3$ отдаетъ одну молекулу воды, то получится:

$$CH_3C \begin{matrix} O\overline{H} \\ \underline{OH} \\ OH \end{matrix} = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

другими словами тѣло съ карбоксильной группой.

Это объясненіе основывается на допущеніи существованія промежуточной связи между тремя гидроксилами. Такія вещества неизвѣстны, но все же такое допущеніе не совсѣмъ безосновательно, такъ какъ извѣстны соединенія съ тремя окси-группами, ортоэфиры, напримѣръ:

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$, которое можно разсматривать какъ производныя вышеприведеннаго гипотетическаго соединенія (см. п. **155**).

Затѣмъ кислоты получаются дѣйствіемъ окиси углерода на алкоголяты при высокой температурѣ, напр.:

$$CH_3 \cdot ONa + CO = CH_3 \cdot COONa.$$

Здѣсь приходится предположить, что $CH_3 - ONa$ присоединяется къ окиси углерода, при чемъ расщепляется на углеводородный радикалъ и ONa.

Въ п.п. **49** и **50** было уже упомянуто, что окисленіемъ первичныхъ алкоголей получаются кислоты $C_nH_{2n}O_2$ съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода.

Высшіе члены первичныхъ спиртовъ можно перевести въ кислоту также и нагрѣваніемъ ихъ съ натристой известью, при чемъ выдѣляется водородъ:

$$C_{17}H_{35} \cdot CH_2OH + NaOH = C_{17}H_{35} \cdot COONa + 2H_2.$$

Стеариновый спиртъ — Натріевая соль стеариновой кислоты.

Присутствіе гидроксильной группы въ карбоксилѣ обнаруживается дѣйствіемъ хлористаго фосфора, какъ въ алкоголяхъ OH замѣняется при этомъ Cl.

Въ кислотахъ этого ряда одинъ водородный атомъ можетъ замѣщаться металлами. Такъ какъ водородный атомъ карбоксильной группы, находящійся подъ дѣйствіемъ кислорода, занимаетъ особое мѣсто, то прежде всего можно предположить, что именно этотъ атомъ водорода способенъ замѣщаться. Это легко доказать. Если, напримѣръ, обработать уксуснокислое серебро $C_2H_3AgO_2$ іодистымъ этиломъ, то получится сложный ксуснокислый этиловый эфиръ. Если бы серебро входило въ метильную группу (радикалъ), то должна была бы получиться масляная кислота.

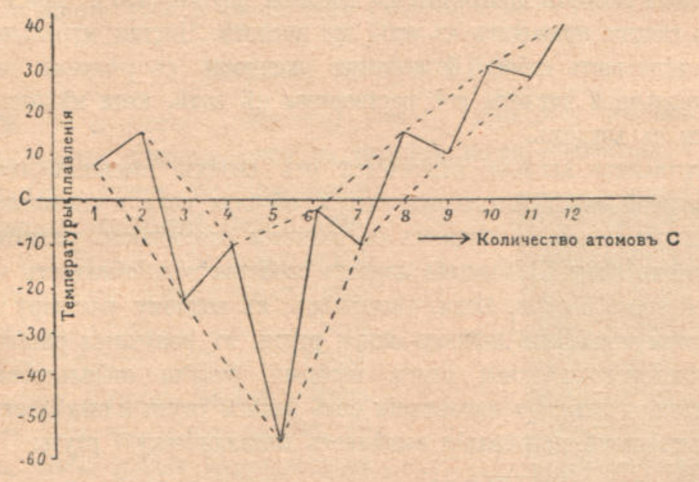
87. Низшіе члены этого кислотнаго ряда при обыкновенной температурѣ жидки, могутъ перегоняться безъ разложенія и въ чистомъ видѣ обладаютъ въ высшей степени рѣзкимъ, интенсивно кислымъ запахомъ; съ водою они смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ. Средніе члены (отъ C_4 до C_9) обладаютъ непріятнымъ прогорклымъ запахомъ; они маслянисты и смѣшиваются съ водою не во всѣхъ отношеніяхъ. Высшіе члены отъ C_{10} при обыкновенной температурѣ тверды, походятъ на параффинъ, не имѣютъ запаха, въ водѣ нерастворимы и при обыкновенной температурѣ не перегоняются безъ разложенія. Въ спиртѣ и эфирѣ всѣ эти кислоты растворяются легко. За исключеніемъ низшаго перваго члена (муравьиной кислоты) всѣ кислоты очень устойчивы по отношенію къ окислителямъ.

Кислоты этого ряда называются однимъ общимъ именемъ „жирныхъ кислотъ“, такъ какъ высшіе представители ихъ могутъ быть получены изъ жировъ. Многія жирныя кислоты встрѣчаются въ природѣ въ свободномъ состояніи или въ видѣ сложныхъ эфировъ. Какъ въ теоретическомъ, такъ и въ техническомъ отношеніи онѣ имѣютъ большое значеніе.

Въ нижеприведенной таблицѣ приведены названія, формулы и нѣкоторыя физическія постоянныя кислотъ формулы $C_nH_{2n}O_2$ съ нормальной углеродной цѣпью.

Названіе	Формула	Точка плавл.	Точка кип.	Уд. вѣсъ
Муравьиная к.	CH_2O_2	+ 8,3°	101°	1,231 (10°)
Уксусная к.	$C_2H_4O_2$	+ 16,598°	118°	1,0515 (15°)
Пропіоновая к.	$C_3H_6O_2$	— 22°	141°	0,9985 (14°)
Масляная к.	$C_4H_8O_2$	— 7,9°	162°	0,9599 (19,1°)
Валерьян. к.	$C_5H_{10}O_2$	— 58,5°	186°	0,956 (0°)
Капроновая к.	$C_6H_{12}O_2$	— 1,5°	205°	0,945 (0°)
Энантовая к.	$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°	223°	0,9186 (17,2°)
Каприловая к.	$C_8H_{16}O_2$	+ 16,5°	237,5°	0,9100 (20°)
Пеларгоновая к.	$C_9H_{18}O_2$	+ 12,5°	254°	0,911 (при т. пл.)
Каприновая к.	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31,4°	269°	0,930 (37°)
Пальмитиновая к.	$C_{16}H_{32}O_2$	62,618°		
Маргариновая к.	$C_{17}H_{34}O_2$	60°		
Стеариновая к.	$C_{18}H_{36}O_2$	69,32°		

Въ то время, какъ точки кипѣнія правильно повышаются вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа атомовъ углерода, точки плавленія кислотъ съ чет-



Фиг. 30. Кривая точекъ плавленія жирныхъ кислотъ.

нымъ числомъ атомовъ углерода лежатъ выше точекъ плавленія обѣихъ сосѣднихъ кислотъ съ нечетнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ. На фиг. 30, представляющей графическое изображеніе этого закона, это видно очень ясно. То же самое явленіе наблюдается и въ нѣкоторыхъ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Очень часто приходится разматривать группу атомовъ, остающуюся отъ кислоты, если представимъ, что гидроксильная группа жирной кислоты отнята. Этотъ остатокъ, неизвѣстный въ свободномъ состояніи, назы-

вается по кислотѣ, при чемъ къ названію кислоты прибавляютъ окончаніе „илъ", т. о.

$H\cdot CO$— формилъ (отъ acidum formicicum)
$H_3C\cdot CO$— ацетилъ (отъ acidum aceticum),
$C_2H_5\cdot CO$— пропіонилъ;

точно такъ же $C_3H_7\cdot CO$—бутирилъ, $C_4H_9\cdot CO$—валерилъ и т. д.

Муравьиная кислота, $H\cdot COOH$.

88. Муравьиная кислота получила свое названіе вслѣдствіе того, что она содержится въ тѣлѣ муравьевъ. Она можетъ быть получена при пропусканіи CO надъ натристой известью при 210^0 (**86**); этотъ способъ полученія муравьиной кислоты представляетъ синтезъ изъ ея элементовъ, такъ какъ окись углерода и натристая известь могутъ быть получены синтетически. Синтезъ каліевой соли муравьиной кислоты состоитъ въ дѣйствіи углекислоты на водородистый калій:

$$KH + CO_2 = HCOOK.$$

Но обычный способъ приготовленія кислоты другой (**157**). Окисленіе метиловаго спирта приводитъ къ этой же кислотѣ. Чистая муравьиная кислота представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ рѣзкимъ запахомъ. Соли муравьиной кислоты всѣ растворимы въ водѣ, хотя нѣкоторыя растворяются съ трудомъ.

Муравьиная кислота отличается отъ своихъ высшихъ гомологовъ своей большой способностью окисляться, образуя воду и углекислоту; другимъ отличительнымъ свойствомъ ея является способность разлагаться съ отщепленіемъ воды. Вслѣдствіе перваго свойства она обладаетъ возстановительной способностью. Если, напримѣръ, къ водному раствору муравьиной кислоты прибавить немного окиси ртути, то получится растворъ муравьинокислой соли окиси ртути, который, будучи отфильтрованъ отъ окиси ртути, даетъ при нагрѣваніи соль закиси ртути и выдѣляетъ CO_2, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выдѣляетъ металлическую ртуть:

$$Hg\begin{array}{|c|}\overline{OOCH + H}\\ OOCH \quad H\end{array}\begin{array}{c}COO\\ COO\end{array}Hg = 2HgOOCH + CO_2 + HCO_2H$$

Окисное. Закисное.

$$Hg\,|\overline{OOCH + H}|\,COOHg = 2Hg + CO_2 + H\cdot COOH.$$

Окисное.

Вслѣдствіе этого процесса половина первоначально находившейся въ соли кислоты освобождается, а другая половина ея окисляется. Совершенно аналогичная реакція идетъ при нагрѣваніи раствора муравьинокислой соли серебра, при чемъ также выдѣляется металлическое серебро и освобождается половина кислоты.

Если муравьиную кислоту нагрѣть съ концентрированной сѣрной кислотой, то получаются вода и окись углерода:

$$H|\overline{CO}|OH = H_2O + CO.$$

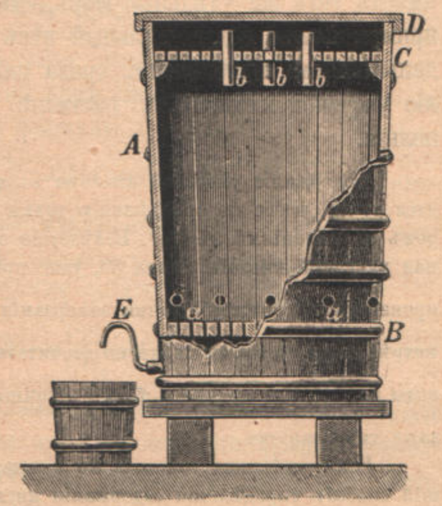
То же самое происходитъ при введенiи въ водный растворъ кислоты мелкаго порошка металлическаго родiя. Въ этомъ случаѣ разложенiе идетъ уже при обыкновенной температурѣ. Слѣдовательно родiй дѣйствуетъ здѣсь какъ ускоряющiй реакцiю катализаторъ. Но такъ какъ никакая реакцiя, еще не начавшаяся, не можетъ быть пущена въ ходъ при помощи катализа („Неорг. хим." п. **25**), то мы должны прiйти къ заключенiю, что муравьиная кислота разлагается на воду и окись углерода, хотя это разложенiе идетъ настолько медленно, что кислота кажется совершенно устойчивой. Аналогичныя явленiя мы можемъ видѣть у многихъ органическихъ соединенiй.

Легкая окисляемость этой кислоты не замѣчается у ея гомологовъ; слѣдовательно, муравьиная кислота, какъ первый членъ кислотнаго ряда, отличается по нѣкоторымъ свойствамъ отъ своихъ гомологовъ. Это явленiе часто встрѣчается и въ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Уксусная кислота, $C_2H_4O_2$.

89. Это соединенiе, извѣстное уже въ древности въ видѣ сырого виннаго уксуса, приготовляется въ техникѣ двумя способами.

a) Окисленiемъ разбавленныхъ спиртовыхъ жидкостей, какъ вино, пиво и т. д. Полученная жидкость называется уксусомъ: спиртъ присоединяетъ кислородъ воздуха подъ дѣйствiемъ особыхъ грибковъ (*Bacterium aceti*); поэтому процессъ этотъ долженъ быть обставленъ такимъ образомъ, чтобы грибки находились въ наиболѣе благопрiятныхъ условiяхъ для ихъ роста и размноженiя. Однимъ изъ этихъ условiй является температура, которая должна поддерживаться около 35°.



Фиг. 31. Скорый способъ полученiя уксусной кислоты.

При такъ называемой скорой фабрикацiи уксуса жидкость, содержащую спиртъ, заставляютъ медленно, по каплямъ, стекать по буковымъ завитымъ спиралью стружкамъ, наложеннымъ въ вертикальный цилиндрическiй чанъ (фиг. 31). Надъ рѣшетчатымъ дномъ чана въ клепкахъ просверлены отверстiя (фиг. 31, *a*),

черезъ которыя входитъ токъ воздуха, такъ что воздухъ и спиртъ движутся навстрѣчу другъ другу. Буковыя стружки служатъ для увеличенія поверхности соприкосновенія спирта съ воздухомъ, т. е. увеличиваютъ площадь окисленія. Черезъ трубку *E* стекаетъ уксусъ.

b) Затѣмъ уксусная кислота получается изъ древеснаго уксуса, получаемаго при сухой перегонкѣ дерева, о чемъ уже было упомянуто въ п. **46**. При прибавленіи къ дестилляту ѣдкой извести получается уксуснокислый кальцій, изъ котораго перегонкой при прибавленіи эквивалентнаго количества концентрированной соляной кислоты получается уксусная кислота. Такъ какъ уксусная кислота не поддается дѣйствію окислителей, то ее можно очищать перегонкой надъ двухромовокислымъ или марганцовокислымъ каліемъ.

Безводная уксусная кислота застываетъ при 16,598° въ кристаллическую массу; на первый взглядъ она похожа на кусокъ льда, откуда ея названіе (Eisessig—ледяная уксусная кислота). Точка кипѣнія 118°, уд. вѣсъ—1,052 при точкѣ плавленія. Она обладаетъ рѣзкимъ запахомъ; при смѣшеніи съ водою наблюдается уменьшеніе объема. Больше всего сокращеніе это при смѣшиваньи 1 молекулы уксусной кислоты на 1 молекулу воды. Въ этомъ мы можемъ видѣть указаніе на возможность образованія соединенія $CH_3 \cdot CO_2H \cdot H_2O = CH_3 \cdot C \cdot (OH)_3$—ортоуксусной кислоты (**86**).

Растворъ уксусной кислоты въ водѣ при 55% содержанія кислоты имѣетъ тотъ же удѣльный вѣсъ, что и чистая уксусная кислота; при примѣшиваньи воды удѣльный вѣсъ сначала возрастаетъ и затѣмъ, при дальнѣйшемъ прибавленіи, снова падаетъ. Поэтому опредѣлить содержаніе уксусной кислоты въ растворѣ по одному только удѣльному вѣсу нельзя.

Содержаніе уксусной кислоты въ очень крѣпкихъ растворахъ ея опредѣляется лучше всего по опредѣленію точки кипѣнія, при чемъ пользуются термометромъ съ дѣленіями въ $^1/_{10}{}^0$. Вслѣдствіе отношенія (**12**) AM=Const., гдѣ постоянная уксусной кислоты равна 39, уже присутствіе 1% воды (молекуляр. вѣсъ 18) производитъ пониженіе точки замерзанія A на $\frac{39}{18}=2{,}16^0$; такъ какъ при термометрѣ, указанномъ выше, легко отсчитать $^1/_{20}{}^0$, то можно опредѣлить количество воды до $\frac{1}{2{,}16.20}=0{,}025\%$, т. е. съ точностью, которая не можетъ быть достигнута даже титрованіемъ.

Если особенная точность не нужна, то титрованіе представляетъ собою лучшій способъ опредѣленія содержанія кислоты и для разбавленныхъ растворовъ.

Плотность паровъ уксусной кислоты (и многихъ другихъ кислотъ этого ряда) при температурѣ немного высшей, чѣмъ точка ея кипѣнія, почти вдвое больше той, которая соотвѣтствуетъ формулѣ $C_2H_4O_2$; только около 200° она становится нормальной. (См. также п. **279**.)

Большинство солей уксусной кислоты растворимо въ водѣ, трудно растворима только серебряная соль. При смѣшиваньи раствора какой-нибудь, напримѣръ натріевой, соли уксусной кислоты съ хлорнымъ желѣзомъ получается кровавокрасное окрашиванье вслѣдствіе образованія уксуснокислаго желѣза (впрочемъ такую же реакцію на желѣзо даютъ муравьиная и пропіоновая кислоты). Если растворъ этотъ прокипятить, то при достаточномъ разбавленіи его образуется краснобурый осадокъ основной уксуснокислой соли желѣза $Fe\begin{matrix}C_2H_3O_2\\(OH)_2\end{matrix}$, тогда какъ кислота освобождается. Эта реакція служитъ пробой на уксуснокислыя соли. Другой очень чувствительной пробой на уксусную кислоту является реакція образованія окиси какодила. Вслѣдствіе ядовитыхъ свойствъ этого вещества при работахъ съ нимъ нужно быть осторожнымъ (**80**). Изъ солей уксусной кислоты большое техническое значеніе имѣетъ уксуснокислый свинецъ или свинцовый сахаръ, основная уксуснокислая соль свинца, или свинцовый уксусъ и соли алюминія. Первыя служатъ для фабрикаціи свинцовыхъ препаратовъ (свинцовыя бѣлила), послѣднія—какъ протрава при ситцепечатаніи.

При сухой перегонкѣ безводной натріевой соли уксусной кислоты съ натристой известью образуется метанъ:

$$CH_3 \cdot CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Масляная кислота, $C_4H_8O_2$.

90. Масляная кислота получила свое названіе отъ того, что нормальная масляная кислота въ видѣ сложнаго эфира входитъ въ составъ коровьяго масла. Она имѣетъ формулу $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Изомасляная кислота имѣетъ формулу $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot COOH$. Строеніе этихъ кислотъ ясно изъ ихъ синтеза; нормальная масляная кислота получается изъ *n*-іодистаго пропила, изокислота—изъ іодистаго изопропила:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J \cdot \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CHJ \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot CN \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot COOH.$$

Нормальная масляная кислота называется масляной кислотой броженія, такъ какъ она образуется при особомъ видѣ броженія также изъ сахара. Она имѣетъ въ высшей степени непріятный запахъ и очень устойчива по отношенію къ окислителямъ.

Натуральное масло содержитъ около 4—5% нормальной масляной кислоты наряду съ ничтожными количествами другихъ летучихъ жирныхъ кислотъ (капроновая и т. д.). Онѣ входятъ въ видѣ сложныхъ эфировъ. Такъ какъ изъ другихъ животныхъ и растительныхъ жировъ, которые служатъ для изготовленія ис-

кусственнаго масла, или маргарина при обмыливаньи нельзя получить „летучихъ жирныхъ кислотъ", то присутствіе послѣднихъ служитъ важнѣйшимъ признакомъ, по которому можно отличить натуральное масло отъ искусственнаго. Но количество летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ не постоянно, а колеблется въ очень широкихъ границахъ; поэтому во многихъ случаяхъ невозможно по одному только опредѣленію летучихъ кислотъ узнать, что мы имѣемъ въ данномъ случаѣ—чистое масло или смѣсь его съ искусственнымъ. Но для этого существуютъ еще другіе признаки, которые въ сомнительныхъ случаяхъ могутъ иногда дать вѣрное представленіе.

Изомасляная кислота имѣетъ также непріятный прогорклый запахъ. Она содержитъ одинъ третичный атомъ углерода. Опытъ показываетъ, что соединенія, имѣющія такой углеродный атомъ, легко окисляются; то же самое мы имѣемъ и здѣсь. По этому признаку можно отличать нормальную и изомасляную кислоты.

Кальціевыя соли обѣихъ этихъ кислотъ также имѣютъ характерныя особенности: соль нормальной кислоты хуже растворима въ горячей, чѣмъ въ холодной водѣ; напротивъ, кальціевая соль изомасляной кислоты слѣдуетъ обычному правилу, т. е. лучше растворяется въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной. Растворъ кальціевой соли нормальной масляной кислоты, насыщенный при 0^{0}, выдѣляетъ порядочное количество соли при нагрѣваніи до 80^{0}.

По принципу подвижнаго равновѣсія (ср. „Неорг. хим." п. **103**) вслѣдствіе этого кальціевая соль нормальной кислоты должна растворяться въ водѣ съ выдѣленіемъ тепла, а соль изомасляной кислоты—съ поглощеніемъ его; это и подтверждается на самомъ дѣлѣ.

Высшія жирныя кислоты, $C_nH_{2n}O_2$.

91. Многія изъ высшихъ жирныхъ кислотъ встрѣчаются въ природѣ, особенно пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$ и стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$ кислоты съ нормальной цѣпью углеродныхъ атомовъ (доказательство см. п. **144**), которыя въ видѣ сложныхъ глицериновыхъ эфировъ (глицеридовъ) являются главной составной частью растительныхъ и животныхъ жировъ, обмыливаньемъ которыхъ и могутъ быть получены въ чистомъ видѣ. Обмыливанье производится или при помощи нагрѣванія съ ѣдкой известью (**101**), или съ концентрированной сѣрной кислотой; послѣдній способъ примѣняется тогда, когда нужно получить свободную жирную кислоту. Сѣрная кислота производитъ слабое обугливанье, почему полученныя кислоты обыкновенно окрашены въ темный цвѣтъ. Для очистки онѣ перегоняются въ струѣ перегрѣтаго водяного пара.

Другой способъ расщепленія жировъ на глицеринъ и кислоту покоится на дѣйствіи особой энзимы, содержащейся въ сѣменахъ рицинуса. Сѣмена толкутся, затѣмъ изъ нихъ извлекается ихъ собственное (касторовое) масло, а затѣмъ уже они растираются съ слабой кислотой, и полученная смѣсь разбавляется слабой, на-

примѣръ $^1/_{10}$ нормальной сѣрной кислотой, при чемъ получается эмульсія. При температурѣ въ 30—40° въ теченіе двухъ-трехъ дней отдѣляются совершенно чистыя жирныя кислоты, тогда какъ растворъ содержитъ отъ 40 до 50% глицерина.

Смѣсь жирныхъ кислотъ, полученная этимъ способомъ, при обыкновенной температурѣ мягка. Кромѣ двухъ названныхъ кислотъ (точки плавленія которыхъ лежатъ у 62° и 69°, при чемъ общая точка плавленія смѣси всегда лежитъ ниже) смѣсь содержитъ еще жидкую олеиновую кислоту, принадлежащую къ другому ряду гомологичныхъ кислотъ.

Олеиновая кислота удаляется отжиманіемъ. Остающаяся бѣлая твердая масса служитъ для фабрикаціи стеариновыхъ свѣчъ. Для этой цѣли къ ней примѣшиваютъ немного воску, чѣмъ затрудняется кристаллизація жирныхъ кислотъ, вслѣдствіе которой свѣчи выходятъ слишкомъ пористыми. Свѣчи отливаются въ формы, въ срединѣ которыхъ пропущенъ фитиль.

Щелочныя соли жирныхъ кислотъ образуютъ мыло. Для полученія мыла жиры обмыливаются кипяченіемъ съ ѣдкимъ кали или натромъ. Каліевое мыло жидко и называется зеленымъ мыломъ. Стеариново- или пальмитиновокислый калій самъ по себѣ окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, но окрашивается въ зеленый прибавленіемъ небольшихъ количествъ индиго. Калійное мыло наряду съ каліевыми солями жирныхъ кислотъ содержитъ образующійся при обмыливаньи жировъ глицеринъ и много воды.

Натровое мыло твердо; послѣ обмыливанья кипящая масса „отсаливается“ для выдѣленія мыла избыткомъ соли. Такъ какъ натровыя соли жирныхъ кислотъ нерастворимы въ концентрированномъ соляномъ растворѣ, то мыло всплываетъ въ расплавленномъ состояніи поверхъ раствора, содержащаго между прочимъ и глицеринъ.

Полученныя такимъ путемъ мыла называются ядровыми мылами и, за исключеніемъ нѣсколькихъ процентовъ воды, состоятъ цѣликомъ изъ натріевыхъ солей жирныхъ кислотъ.

92. Очищающее дѣйствіе мыла основано на слѣдующемъ принципѣ: если щелочную соль высшихъ жирныхъ кислотъ растворить въ большомъ количествѣ воды, то, какъ это показалъ уже Шеврель въ началѣ девятнадцатаго столѣтія, она расщепляется на свободную щелочь и кислоту, при чемъ послѣдняя съ другой частицей соли образуетъ нерастворимое вещество, образующее съ водою пѣну. Существованіе свободной щелочи легко доказать слѣдующимъ образомъ: къ концентрированному раствору мыла прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина; жидкость остается почти безцвѣтной. Но если ее сильно развести водой, то она окрашивается въ красный цвѣтъ, такъ какъ освобождающаяся щелочь окрашиваетъ фенолфталеинъ въ красный цвѣтъ. Слѣдовательно, при этомъ происходитъ

гидролитическое расщепленіе соли („Неорг. Хим.“ п. **66**), такъ какъ высшія жирныя кислоты—очень слабыя кислоты.

Теперь можетъ явиться вопросъ, почему не употребляютъ для мытья свободной щелочи вмѣсто названныхъ щелочныхъ солей? Отвѣтъ на это такой: если мыло развести въ небольшомъ количествѣ воды, то образованіе щелочи ничтожно; при прибавленіи большого количества воды оно конечно значительнѣе; но съ увеличеніемъ количества воды концентрація щелочи не увеличивается очень сильно (количество въ единицѣ объема жидкости). Примѣненіе мыла обезпечиваетъ, слѣдовательно, постоянную слабую концентрацію щелочи, которая *регулируется сама собой*, чего конечно не можетъ быть при употребленіи свободной щелочи. Другое преимущество употребленія мыла заключается въ томъ, что пѣна, обволакивая грязь, способствуетъ ея удаленію.

Если въ водѣ содержится извѣстное количество известковыхъ солей, то она не дастъ съ мыломъ пѣны; вмѣсто нея образуется бѣлый хлопьистый осадокъ. Это кальціевыя соли жирныхъ кислотъ, нерастворимыя въ водѣ. Такая вода называется *жесткой* („Неорг. Хим.“ п. **259**) и мало пригодна для мытья, такъ какъ съ одной стороны не даетъ пѣны, а съ другой—свободныя щелочи связываются кислотами (сѣрной и угольной) кальціевыхъ солей.

Электролитическая диссоціація.

93. Въ „Неорган. Химіи“ въ п.п. **65** и **66** подробно изложено, почему допускается, что въ водныхъ растворахъ кислотъ, основаній и солей происходитъ расщепленіе молекулъ этихъ соединеній на заряженныя противоположными электричествами частички, *іоны*. Кислота въ такомъ растворѣ разлагается вполнѣ или отчасти на заряженные положительно іоны водорода $H^{\cdot}$ (катіоны) и заряженныя отрицателно аніоны. Слѣдовательно, уксусная кислота расщепляется на отрицательно заряженные іоны $(CH_3COO)'$ и положительно заряженные іоны $H^{\cdot}$ Основанія расщепляются на іоны металла и отрицательные іоны OH'; наконецъ соли расщепляются на положительные іоны металла и отрицательные кислотные радикалы (остатки).

Въ п. **66** „Неорг. Хим.“ было также сообщено, что въ растворѣ соединенія, іонизирующаго отчасти, наступаетъ состояніе равновѣсія, которое для одноосновныхъ кислотъ мы можемъ изобразить схемой:

$$AH \rightleftarrows A' + H^{\cdot},$$

гдѣ A обозначаетъ кислотный остатокъ. Если мы обозначимъ объемъ въ литрахъ, въ которомъ растворена 1 молекула кислоты, черезъ v и іонизирующую часть α, то концентрація іоновъ будетъ $\frac{\alpha}{v}$, а концентрація не

диссоцiирующей части $\frac{1-\alpha}{v}$. Уравненiе для состоянiя равновѣсiя для даннаго примѣра одноосновной кислоты будетъ:

$$k\frac{1-\alpha}{v}=\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2 \text{ или } \frac{\alpha^2}{v\,(1-\alpha)}=k.$$

k въ этомъ уравненiи величина постоянная и называется **постоянной диссоцiацiи**. Оказывается, что для большинства очень слабыхъ органическихъ кислотъ это уравненiе довольно точно опредѣляетъ диссоцiацiю, сообразно разбавленiю кислоты или, другими словами, довольно вѣрно представляетъ зависимость между разбавленiемъ раствора v и диссоцiацiей α. Поэтому уравненiе это называется также **закономъ разбавленiя**.

Уравненiе это дано **Оствальдомъ**, который растворялъ 1 молекулу воды въ различныхъ объемахъ v воды и каждый разъ опредѣлялъ посредствомъ измѣренiя электропроводности раствора степень диссоцiацiи. Если затѣмъ полученныя величины α и v поставить въ выраженiе $\frac{\alpha^2}{v\,(1-\alpha)}$, то мы получимъ всегда одну и ту же величину k=постоянная.

Такъ какъ эта постоянная чрезвычайно мала, то обыкновенно ее множатъ на 100 и полученную величину называютъ K, т. е.

$$K=100\ k.$$

Нижеслѣдующая таблица даетъ нѣсколько примѣровъ, показывающихъ справедливость этого закона:

Уксусная кислота			Пропiоновая кислота.			n-Масляная кислота		
v	100α	$100k$	v	100α	$100k$	v	100α	$100k$
8	1,19	0,00180	8	1,02	0,00130	8	1,07	0,00144
16	1,67	0,00179	16	1,45	0,00134	16	1,54	0,00150
32	2,38	0,00182	32	2,05	0,00134	32	2,16	0,00149
64	3,33	0,00179	64	2,89	0,00135	64	3,05	0,00150
128	4,68	0,00179	128	4,04	0,00133	128	4,29	0,00150
1024	12,66	0,00177	1024	10,79	0,00128	1024	11,41	0,00144

94. Дальше показано, что то, что обыкновенно называютъ „силою" кислотъ, зависитъ отъ величины ихъ способности диссоцiировать: сильныя кислоты диссоцiируютъ сильно, слабыя очень мало. Такъ какъ постоянная K возрастаетъ и падаетъ вмѣстѣ съ α и сверхъ того не зависитъ отъ разведенiя раствора, то она является очень подходящей величиной для опредѣленiя силы кислотъ.

У нижеслѣдующихъ кислотъ K имѣетъ слѣдующiя значенiя:

Муравьин. кисл.	Уксусная кисл.	Пропіоновая кисл.	*n*-Масляная кисл.	Валеріянов. кисл.
$K = 0{,}0214$	0,0018	0,0013	0,0015	0,0016

Отсюда видно, что муравьиная кислота гораздо сильнѣе (имѣетъ большую постоянную K), чѣмъ высшіе гомологи; значитъ, и въ этомъ отношеніи муравьиная кислота отличается отъ остальныхъ членовъ этого гомологическаго ряда (**87**).

Эти кислоты очень слабы въ сравненіи съ сильными минеральными кислотами, соляной и азотной. Это сейчасъ видно при сравненіи степени ихъ диссоціаціи при одной и той же степени разбавленія. Для $v=16$ соляная кислота даетъ величину $100\alpha=95{,}55$, а уксусная кислота всего только 1,673.

Легко видѣть, что число 100α показываетъ, сколько процентовъ кислоты диссоцируетъ.

Законъ разбавленія пригоденъ вообще только для слабыхъ органическихъ кислотъ. Сильныя минеральныя кислоты не слѣдуютъ этому закону.

Производныя жирныхъ кислотъ, происходящія вслѣдствіе измѣненій въ карбоксильномъ остаткѣ.

95. Въ карбоксильной группѣ кислотъ измѣненія могутъ происходить оттого, что въ этихъ группахъ можетъ происходить замѣщеніе однихъ атомовъ или группъ другими.

1. Хлорангидриды.

Въ хлорангидридахъ кислотъ гидроксильная группа замѣнена хлоромъ; слѣдовательно, въ нихъ содержится группа—COCl. Эти соединенія получаются дѣйствіемъ на кислоты PCl_3 или PCl_5 (а также $POCl_3$):

$$3C_nH_{2n+1}\cdot COOH+2PCl_3=3C_nH_{2n+1}\cdot COCl+P_2O_3+3HCl.$$

Что здѣсь гидроксильная группа дѣйствительно замѣщена хлоромъ, узнается по той легкости, съ которой эти хлорангидриды снова превращаются въ жирныя кислоты, что у низшихъ членовъ происходитъ уже при смѣшиваньи съ водой. Если бы хлоръ входилъ въ углеводородный радикалъ, то такой реакціи не происходило бы, такъ какъ хлоропроизводныя углеводородовъ при обыкновенной температурѣ не поддаются дѣйствію воды.

Хлорангидриды этого ряда, по крайней мѣрѣ низшіе члены, представляютъ собою жидкости съ острымъ, раздражающимъ слизистыя оболочки запахомъ. Хлорангидридъ муравьиной кислоты неизвѣстенъ; хлористый ацетилъ $CH\cdot COCl$ дымитъ на воздухѣ, можетъ перегоняться безъ разложенія, кипитъ при 55^0 и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,13 при 0^0.

Хлорангидриды кислотъ и спеціально хлористый ацетилъ представляютъ собою важное вспомогательное средство для опредѣленія гидро-

ксильныхъ группъ въ органическихъ соединеніяхъ, такъ какъ хлорангидриды реагируютъ съ такими соединеніями совершенно одинаково, съ образованіемъ ацетильныхъ производныхъ. Со спиртами, напримѣръ, хлористый ацетилъ легко образуетъ сложные эфиры:

$$R \cdot O\overline{H + Cl}OC \cdot CH_3 = RO \cdot OC \cdot CH_3 + HCl.$$

Вещество, испытуемое на присутствіе въ немъ гидроксила, смѣшиваютъ съ хлористымъ ацетиломъ и смѣси даютъ постоять нѣкоторое время или постепенно нагрѣваютъ ее. Образовалось ли при этомъ ацетильное производное, узнаютъ изъ анализа продуктовъ реакціи или по тому, что при обмыливаньи послѣдніе даютъ уксусную кислоту.

Опредѣленіе гидроксильныхъ группъ и даже ихъ количественное опредѣленіе можно производить при помощи іодистаго метилмагнія CH_3MgJ, который дѣйствуетъ на тѣла, содержащія гидроксильныя группы по уравненію:

$$nCH_3MgJ + R(OH)_n = nCH_4 + R(OMgJ)_n.$$

Измѣреніемъ метана, получившагося изъ данной навѣски вещества $R(OH)_n$, опредѣляется число n содержащихся въ немъ гидроксильныхъ группъ.

2. Ангидриды кислотъ.

96. Ангидриды получаются обработкой щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ хлорангидридами, напримѣръ:

$$CH_3CO\overline{Cl + Na}O \cdot OC \cdot CH_3 = O\begin{cases} OC \cdot CH_3 \\ OC \cdot CH_3 \end{cases} + NaCl.$$

Ангидридъ
уксус. кисл.

Хлорангидриды кислотъ можно разсматривать, какъ смѣшанные хлорангидриды соляной и жирной кислоты; съ этимъ допущеніемъ согласуется и ихъ образованіе изъ газообразной соляной кислоты и жирной кислоты въ присутствіи P_2O_5, какъ водоотнимающаго средства. Образуются также и смѣшанные ангидриды жирныхъ кислотъ, но они распадаются уже при перегонкѣ на ангидриды обѣихъ кислотъ.

Ангидриды кислотъ представляютъ собою жидкости съ непріятнымъ рѣзкимъ запахомъ. Ангидридъ уксусной кислоты кипитъ при 137° и при 20° имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,073. При обыкновенной температурѣ онъ растворяется въ десятерномъ количествѣ воды и въ этомъ растворѣ медленно превращается въ уксусную кислоту, чѣмъ отличается отъ хлористаго ацетила, разлагаемаго водою бурно и быстро на уксусную и соляную кислоты. Точно такъ же, какъ и хлористый ацетилъ, онъ служитъ реагентомъ на гидроксильную группу. Ангидридъ муравьиной кислоты неизвѣстенъ.

3. Сложные эфиры.

97. Сложные эфиры получаются при дѣйствіи хлорангидридовъ и ангидридовъ кислотъ на спиртъ. Уже при непосредственномъ дѣйствіи кис-

лотъ на алкоголи получаются сложные эфиры, чрезвычайно медленно при обыкновенной, гораздо быстрѣе при повышенной температурѣ:

$$CH_3 \cdot CO_2H + HOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O;$$

кромѣ того они получаются при обработкѣ серебряныхъ солей кислотъ іодистыми производными углеводородовъ.

Своеобразный способъ приготовленія сложныхъ эфировъ, который часто примѣняется, состоитъ въ слѣдующемъ: смѣсь абсолютнаго спирта и безводной кислоты насыщаютъ сухимъ хлористымъ водородомъ и по истеченіи нѣкотораго времени выливаютъ въ воду. Полученный сложный эфиръ, малорастворимый въ водѣ, всплываетъ въ видѣ маслянистой жидкости. Объ образованіи эфира въ такихъ условіяхъ можно сдѣлать слѣдующее предположеніе: хлористый водородъ реагируетъ съ жирной кислотой, выдѣляя воду, такъ что получаются очень малыя количества хлорангидрида кислоты:

$$CH_3 \cdot COOH + HCl = CH_3 \cdot COCl + H_2O.$$

Каждая образовавшаяся частица хлорангидрида имѣетъ передъ собой въ растворѣ, какъ показываетъ вышеприведенное уравненіе, только эквивалентное количество воды, съ которой эта частица можетъ снова превратиться въ жирную и соляную кислоты; въ то же время передъ нею находится, такъ сказать, безконечно большое количество молекулъ алкоголя, съ которыми она можетъ образовать сложный эфиръ. Стало быть, гораздо больше *возможности* для образованія сложнаго эфира, чѣмъ обратнаго превращенія въ кислоты. Это положеніе будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока количество алкоголя очень велико относительно образовавшейся при реакціи воды. Значитъ, этотъ родъ этерификаціи требуетъ, чтобы органическая кислота была растворена въ большомъ избыткѣ алкоголя, если только хотятъ большую часть ея превратить въ сложный эфиръ.

Сложные эфиры—безцвѣтныя жидкости, смѣшивающіяся съ водою не во всѣхъ отношеніяхъ; они имѣютъ нейтральную реакцію и легче воды (удѣльный вѣсъ большинства лежитъ между 0,8 и 0,9). Часто они имѣютъ очень пріятный запахъ, который у многихъ эфировъ удивительно напоминаетъ запахъ фруктовъ; поэтому многіе эфиры приготовляются фабричнымъ путемъ, какъ фруктовыя эссенціи. Изоамиловый эфиръ изовалеріяновой кислоты (точка кипѣн. 196^0) пахнетъ яблоками, маслянокислый этиловый эфиръ (точка кип. 121^0)—ананасами, изоамиловый эфиръ уксусной кислоты (точка кипѣнія 148^0)—грушами и т. д.

Изъ сложныхъ эфировъ можно получить первичные спирты, возстановляя содержащійся въ первыхъ кислотный остатокъ натріемъ и спиртомъ. При помощи Гриньяровскихъ галоидопроизводныхъ магніиорганическихъ соединеній (**82**) изъ сложныхъ эфировъ легко получить третичные спирты по слѣдующей реакціи:

$$R\cdot C\begin{matrix}O\\ OC_2H_5\end{matrix} + R'MgBr = R\cdot C\begin{matrix}OMgBr\\ OC_2H_5\\ R'\end{matrix}$$

Сложн. эфиръ — Продуктъ присоединенія.

Получившійся продуктъ реагируетъ еще разъ съ галоидопроизводнымъ магнійорганическаго соединенія:

$$R\cdot C\begin{matrix}OMgBr\\ OC_2H_5\\ R'\end{matrix} + R''MgBr = R\cdot C\begin{matrix}OMgBr\\ R''\\ R'\end{matrix} + C_2H_5OMgBr.$$

Разложеніе этого промежуточнаго продукта водою дастъ наконецъ третичный спиртъ:

$$R\cdot C\begin{matrix}OMgBr\\ R''\\ R'\end{matrix} + H_2O = R\cdot C\begin{matrix}OH\\ R''\\ R'\end{matrix} + MgBrOH.$$

третичн. алког.
гдѣ R, R' и R''
— углеводородн. радикалы.

98. Процессъ образованія сложныхъ эфировъ тщательно и неоднократно изучался, прежде другихъ Бертло и Пеанъ де Сентъ-Жиллемъ.

При этомъ было найдено, что реакція никогда не идетъ нацѣло; всегда остается несвязанной часть кислоты и спирта, какъ бы долго мы ни вели этотъ процессъ. При взаимодѣйствіи, напримѣръ, уксусной кислоты и этиловаго спирта, если ихъ было взято эквивалентное количество въ концѣ реакціи получается, что на 1 молекулу взятыхъ первоначально спирта и кислоты получилось только $^2/_3$ мол. воды и сложнаго эфира, а остальная $^1/_3$ мол. кислоты и спирта остается не вошедшей въ реакцію Та же самая граница достигается и въ томъ случаѣ, если мы вмѣсто системы спиртъ+кислота возьмемъ за исходный пунктъ смѣсь эфира съ водой въ отношеніи, эквивалентномъ отношенію спирта и кислоты. Въ заключеніе наступаетъ состояніе равновѣсія между четырьмя веществами—спиртомъ, кислотою, эфиромъ и водою. Ясно, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ обратимой реакціей („Неорг. Хим.“ п. **49**):

$$C_2H_5OH + CH_3\cdot COOH \rightleftarrows CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Поэтому для случая образованія сложныхъ эфировъ и обмыливанья мы можемъ примѣнить то же самое уравненіе равновѣсія, которое было выведено въ п.п. **49** и **50** „Неорг. Хим.“, а именно:

$$k(p-x)(q-x) = k'x^2 \text{ или } (p-x)(q-x) = Kx^2, \ldots (1)$$

гдѣ p—первоначальная концентрація спирта, q—кислоты, x—количества имѣющихся при состояніи равновѣсія эфира и воды—все въ молекулахъ—тогда какъ k и k'—постоянныя, при чемъ $\frac{k'}{k} = K$. Здѣсь мы также имѣемъ двѣ реакціи, идущія въ противоположномъ направленіи, такъ что и тутъ примѣнимы всѣ прежнія разсужденія.

Если p, q и K извѣстны, то x можно вычислить, какъ единственную неизвѣстную.

Многочисленными опытами доказано, что для системы: этиловый спиртъ и уксусная кислота $K=0,25$. Если смѣшать 1 молекулу спирта (46 гр.) и 1 молекулу уксусной кислоты (60 гр.), то получимъ урввненіе:

$$(1-x)^2=0,25x^2,$$

такъ какъ здѣсь $p=q=1$.

Преобразуемъ эту формулу въ:

$$x^2-{}^8/_3x+{}^4/_3=0,$$

откуда:

$$x={}^2/_3.$$

Слѣдовательно, въ состояніи равновѣсія система заключаетъ въ себѣ:

$^1/_3$ мол. спирта $+\,^1/_3$ мол. уксусной кислоты $+\,^2/_3$ мол. воды $+\,^2/_3$ мол. сложн. эфира.

99. Изъ уравненія (1) можно сдѣлать нѣкоторые выводы, найденные уже экспериментальнымъ путемъ. Именно:

1. Только въ томъ случаѣ, когда взято большое количество спирта и мало кислоты, этерификація кислоты идетъ почти нацѣло. То же самое происходитъ и со спиртомъ въ томъ случаѣ, когда съ большимъ избыткомъ кислоты смѣшивается немного спирта.

Если уравненіе изобразить въ видѣ:

$$\frac{p-x}{x}=K\frac{x}{q-x},$$

то при безконечно большомъ количествѣ спирта (p), лѣвая часть этого уравненія $=\infty$. Правая часть будетъ безконечно велика въ томъ случаѣ, когда $q=x$, т. е., другими словами, тогда, когда все количество кислоты будетъ безконечно велико по сравненію съ количествомъ спирта: тогда весь спиртъ превратится въ эфиръ. Только въ этихъ случаяхъ этерификація происходитъ сполна.

Итакъ, тогда какъ теоретически этерификація можетъ итти нацѣло только при этихъ условіяхъ, на практикѣ уже при конечныхъ величинахъ избытка кислоты или спирта она настолько] приближается къ этому предѣлу, что можетъ считаться практически достигнутой. Это мы видимъ, напримѣръ, для случая образованія уксуснокислаго этила уже при 1 мол. кислоты на 10 мол. спирта или при 1 мол. спирта на 10 мол. кислоты, что можно легко вычислить изъ вышеприведенныхъ уравненій.

2. Спиртъ и кислота оказываютъ одинаковое дѣйствіе на образованіе эфира; можно сказать, что если въ одномъ случаѣ опредѣленное число мол. кислоты взято съ количествомъ молекулъ спирта въ n разъ большимъ и въ другомъ случаѣ взята смѣсь съ обратнымъ отношеніемъ кислоты и спирта, то въ первомъ случаѣ въ эфиръ превращается такое же количество кислоты, какъ во второмъ—спирта.

Если смѣшать p молек. спирта съ np мол. кислоты, то уравненіе будетъ:

$$\frac{p-x}{x}=K\frac{x}{pn-x}.$$

Если, наоборотъ, взять p мол. кислоты на np мол. спирта, то будемъ имѣть:

$$\frac{np-x}{x}=K.\frac{x}{p-x}.$$

Оба эти уравненія одинаковы.

3. Если къ смѣси спирта и кислоты прибавить опредѣленное количество эфира, то онъ окажетъ на состояніе равновѣсія то же дѣйствіе, какъ и эквивалентное количество воды.

Если къ смѣси изъ p спирта и q воды прибавить r воды или эфира, то уравненіе въ обоихъ случаяхъ будетъ:

$$(p-x)(q-x)=Kx(x+r),$$

откуда видно, что для состоянія равновѣсія безразлично, прибавлена ли къ смѣси вода или эквивалентное количество эфира.

100. Особенное примѣненіе принципъ подвижнаго равновѣсія („Неорг. Хим." п. **103**.) находитъ себѣ при образованіи эфировъ. Хотя быстрота реакцій образованія и обмыливанья эфировъ очень сильно зависитъ отъ температуры, точка равновѣсія передвигается отъ температуры очень мало. Именно, при 10^0 предѣлъ этерификаціи около 65,2%, при 220^0 онъ около 66,5%. По указанному принципу это возможно только тогда, когда теплота образованія эфира очень мала. Опытъ показываетъ, что такъ оно и есть на самомъ дѣлѣ.

101. Обмыливанье эфировъ подъ вліяніемъ кислотъ идетъ по слѣдующему уравненію:

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O=CH_3COOH+C_2H_5OH.$$

Прибавляемая къ эфиру кислота дѣйствуетъ, слѣдовательно, какъ катализаторъ. Отсюда слѣдуетъ, что присутствіе минеральной кислоты только ускоряетъ обмыливанье и что того же результата можно достичь дѣйствіемъ чистой воды, хотя и въ теченіе крайне большого промежутка времени.

Если обозначимъ концентрацію эфира черезъ c_1, воды—c_2, x—количество эфира (все въ молекулахъ), которое обмылилось черезъ опредѣленный промежутокъ t времени, то скорость обмыливанья $S=\frac{dx}{dt}$ для каждаго промежутка времени выразится уравненіемъ бимолекулярной реакціи („Неорг. Хим." **51**).

$$S=\frac{dx}{dt}=k(c_1-x)(c_2-x).$$

Если эфиръ растворенъ въ очень большомъ количествѣ воды, то концентрація воды мѣняется вслѣдствіе обмыливанья очень мало. Тогда можно величину c_2-x считать постоянной. Тогда уравненіе упростится, именно превратится въ уравненіе мономолекулярной реакціи:

$$\frac{dx}{dt}=k_1(c_1-x).$$

Омыленіе подъ вліяніемъ щелочей идетъ по уравненію:

$$CH_3\cdot CO_2C_2H_5+NaOH=CH_3\cdot CO_2Na+C_2H_5OH.$$

Слѣдовательно, это также бимолекулярная реакція, для которой вполнѣ примѣнимо вышеприведенное уравненіе.

Быстрота, съ которой эфиръ обмыливается кислотой, находится въ сильной зависимости отъ природы прибавленной къ нему кислоты. Сильныя кислоты обмыливаютъ быстро, слабыя—очень медленно. Доказано, что быстрота обмыливанья вполнѣ обусловливается степенью іонизаціи. Отсюда мы должны заключить, что обмыливающимъ образомъ дѣйствуетъ только іонъ водорода, такъ какъ онъ общъ всѣмъ кислотамъ.

Скорость обмыливанья основаніями гораздо больше, чѣмъ при омыленіи кислотами. Для ѣдкаго кали и соляной кислоты въ разведенныхъ ($^1/_{10}$ нормальныхъ) растворахъ отношеніе постоянныхъ скорости k при обмыливаньи уксуснокислаго метила (уксуснометиловаго эфира) равно 1350. И при употребленіи основаній быстрота обмыливанья очень сильно зависитъ отъ электролитической диссоціаціи. Напримѣръ, растворъ амміака, содержащій меньшее количество гидроксильныхъ іоновъ, чѣмъ эквивалентный ему растворъ ѣдкаго кали или натра, и обмыливаетъ гораздо медленнѣе послѣднихъ. У основаній, слѣдовательно, обмыливающее дѣйствіе производитъ общій имъ всѣмъ гидроксильный іонъ.

При техническомъ обмыливаньи жировъ (**91**) ѣдкой известью послѣднюю берутъ въ меньшемъ отношеніи, чѣмъ соотвѣтствуетъ эквивалентъ извести на эквивалентъ кислоты: тѣмъ не менѣе омыленіе идетъ нацѣло. Такъ какъ именно высшія жирныя кислоты очень слабы, то ихъ соли очень сильно расщепляются гидролитически: поэтому, не смотря на избытокъ кислоты, жидкость содержитъ свободныя основанія или—что одно и то же—гидроксильные іоны, производящіе омыленіе.

Такъ какъ скорость омыленія эфировъ пропорціональна концентраціи водородныхъ или гидроксильныхъ іоновъ, то, наоборотъ, можно, измѣряя эту быстроту, опредѣлить концентрацію іоновъ; этотъ методъ опредѣленія примѣняется, напримѣръ, для опредѣленія степени гидролиза солей, какъ ціанистый калій, углекислыя соединенія углеводородовъ и т. д., или для опредѣленія іонизаціи воды при кислыхъ соляхъ (какъ $KHSO_4$).

Этерификація первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ.

102. Меншуткинъ опредѣлилъ количество сложныхъ эфировъ, которые даютъ названные выше спирты при нагрѣваніи въ теченіе часа до 154° въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ съ эквивалентнымъ количествомъ уксусной кислоты. Опыты показали, что числа, получаемыя для первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, почти одинаковы для спиртовъ одного и того же рода, напротивъ, для разнородныхъ спиртовъ они очень сильно отличаются другъ отъ друга. При указанныхъ условіяхъ первичные спирты этерифицировались почти на 47%, вторичные на 22% и третичные только на $1^{1}/_{2}\%$. Слѣдовательно, въ этерификаціи мы имѣемъ средство для опредѣленія характера алкоголя.

4. Тіокислоты, $R \cdot CO \cdot SH$.

103. Тіокислоты получаются дѣйствіемъ хлорангидридовъ кислотъ на KSH, откуда намъ становится ясно ихъ строеніе. Они представляютъ собою жидкости съ чрезвычайно непріятнымъ запахомъ, которыя при нагрѣваніи съ солями тяжелыхъ металловъ легко даютъ соотвѣтствующую кислоту и сѣрнистый металлъ.

5. Амиды кислотъ, $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$.

104. Эти соединенія получаются различнымъ образомъ: дѣйствіемъ амміака на хлорангидриды и ангидриды кислотъ, откуда выясняется ихъ строеніе:

$$C_nH_{2n+1} \cdot CO|\overline{Cl + H}|NH_2 = C_nH_{2n+1} \cdot CONH_2 + HCl,$$

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \cdot CO \\ C_nH_{2n+1} \cdot CO \end{matrix} > O \begin{matrix} H|NH_2 \\ H|NH_2 \end{matrix} = 2C_nH_{2n+1} \cdot CONH_2 + H_2O.$$

При сильномъ нагрѣваніи амміачныхъ солей (или при перегонкѣ натріевыхъ солей жирныхъ кислотъ съ нашатыремъ) одна молекула воды отщепляется и получаются амиды кислотъ:

$$C_nH_{2n+1} \cdot CO|\bar{O}|\underline{NH_2}|\overline{H_2}| = C_nH_{2n+1} \cdot CONH_2 + H_2O.$$

При нагрѣваніи нитриловъ съ кислотами образуются (**86**) съ присоединеніемъ двухъ частицъ воды соотвѣтствующія жирныя кислоты. Но реакцію можно ограничить, такъ что присоединится только одна частица воды; тогда получается амидъ.

$$C_nH_{2n+1} \cdot CN + H_2O = C_nH_{2n+1} \cdot CONH_2.$$

Амиды кислотъ являются, слѣдовательно, промежуточными продуктами при переходѣ нитриловъ въ кислоты. Съ одной стороны изъ амидовъ при помощи водоотнимающихъ средствъ (перегонка съ P_2O_5) можно получить нитрилы, а съ другой—присоединеніемъ воды (кипяченіе съ разведенными кислотами или щелочами) — превратить ихъ въ жирныя кислоты.

Амиды кислотъ получаются также при дѣйствіи амміака на сложные эфиры:

$$CH_3 \cdot CO|\overline{OC_2H_5 + H}|NH_2 = CH_3 \cdot CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Амиды кислотъ—твердыя кристаллическія тѣла (формамидъ $HCO \cdot NH_2$ — жидкость); низшіе члены растворимы въ водѣ и въ чистомъ видѣ не имѣютъ запаха. Ацетамидъ $CH_3 \cdot CONH_2$ плавится при 82° и перегоняется при 222°; вслѣдствіе небольшого количества примѣсей онъ обыкновенно пахнетъ мышами.

По своимъ химическимъ свойствамъ амиды кислотъ существенно отличаются отъ аминовъ. Во-первыхъ, тѣмъ, что у амидовъ связь между углеродомъ и азотомъ $—C\langle^{O}_{NH_2}$ легко нарушается, тогда какъ у аминовъ не удается этого сдѣлать при помощи тѣхъ же средствъ (кипяченіемъ съ кислотами и щелочами). Затѣмъ основныя свойства амміака сильно ослабляются вслѣдствіе замѣны одного изъ водородныхъ атомовъ его кислотнымъ остаткомъ. Хотя и извѣстны соли, напримѣръ, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$, но онѣ разлагаются уже водой. Только что приведенная солянокислая соль ацетамида получается при пропусканіи сухого хлористаго водорода въ эфирный растворъ ацетамида. Но амиды кислотъ обладаютъ также слабыми кислотными свойствами; напримѣръ, ацетамидъ въ водномъ растворѣ растворяетъ окись ртути и даетъ съ ней соединеніе $(CH_3 \cdot CONH)_2Hg$.

По своему отношенію къ азотистой кислотѣ амиды кислотъ сходны съ аминами; послѣдніе даютъ при этомъ спиртъ, т. е. замѣняютъ группу NH_2 на OH; соотвѣтственно этому амиды даютъ жирныя кислоты.

О приготовленіи первичныхъ аминовъ изъ амидовъ кислотъ см. п. **254**.

105. Кромѣ описанныхъ до сихъ поръ производныхъ извѣстны еще другія соединенія, производимыя отъ кислотъ жирнаго ряда также замѣщеніемъ въ карбоксильной группѣ. Такъ, между прочимъ:

Галоидозамѣщенныя амидовъ получаются дѣйствіемъ PCl_5 на амиды кислотъ:

$$R \cdot CONH_2 + PCl_5 = R \cdot CCl_2NH_2 + POCl_3.$$

Эти соединенія устойчивы только тогда, когда одинъ или оба водородныхъ атома амидогруппы NH_2 замѣщены углеводородными радикалами. Отщепленіемъ одной частицы HCl они даютъ галоидозамѣщенныя имидовъ $R \cdot CCl{=}NH$, которыя могутъ также получаться присоединеніемъ 1 частицы HCl къ нитриламъ.

Имидоэфиры представляютъ собою соединенія типа $R \cdot C\langle^{OR}_{NH}$; въ нихъ, слѣдовательно, кислородный атомъ карбоксильной группы, связанный двойной связью съ углеродомъ, замѣщенъ группой NH, имидной группой. Имидоэфиры можно получить присоединеніемъ спирта къ нитрилу дѣйствіемъ сухого HCl:

$$R.C\equiv N + \begin{matrix} H \\ \cdot \\ OR \end{matrix} = R\cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OR \end{matrix}.$$

Они образуютъ съ соляной кислотой хорошо кристаллизующіяся соли. Если послѣднія обработать амміакомъ, то получаются солянокислыя соли амидиновъ:

$$R\cdot C \begin{matrix} \diagup O\cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH\cdot HCl \end{matrix} + NH_3 = R\cdot C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH\cdot HCl \end{matrix} + C_2H_5\cdot OH.$$

Неустойчивые въ свободномъ состояніи амидины представляютъ собою сильныя основанія, образующія устойчивыя соли.

Амидоксимы получаются присоединеніемъ гидроксиламина къ нитриламъ:

$$R.CN + H_2NOH = R\cdot C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Они могутъ образовать соли какъ съ кислотами, такъ и съ основаніями. Съ щелочнымъ растворомъ мѣди даютъ грязно-бурый или зеленый хлопьистый осадокъ—это характерная реакція на амидоксимы.

Гидразиды кислотъ представляютъ соединенія, образующіяся при дѣйствіи гидразина H_2N-NH_2 на хлорангидриды кислотъ или сложные эфиры. Слѣдовательно, они имѣютъ строеніе $R\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. При дѣйствіи азотистой кислоты изъ нихъ получаются азиды кислотъ:

$$R\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 + HNO_2 = N\cdot CON_3 + 2H_2O.$$

Это летучія, взрывчатыя вещества, частью хорошо кристаллизующіяся.

Альдегиды и кетоны.

106. Эти соединенія имѣютъ формулу $C_nH_{2n}O$.

Альдегиды получаются окисленіемъ первичныхъ, кетоны—вторичныхъ спиртовъ. Такъ какъ спирты обоихъ родовъ имѣютъ формулу $C_nH_{2n+2}O$, то въ обоихъ случаяхъ окисленіемъ удаляются два водородныхъ атома.

Если альдегиды подвергнуть дальнѣйшему окисленію, то они, присоединяя одинъ атомъ кислорода, превращаются въ предѣльныя жирныя кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода: изъ $C_nH_{2n}O$ получается $C_nH_{2n}O_2$. Формула первичнаго спирта $C_nH_{2n+1}\cdot CH_2OH$; формула, получаемой отсюда окисленіемъ кислоты $C_nH_{2n+1}\cdot COOH$. Слѣдовательно, при этомъ окисленіи углеводородный радикалъ C_nH_{2n+1} остается неизмѣненнымъ. Принимая во вниманіе, что альдегидъ является промежуточнымъ продуктомъ между спиртомъ и кислотой:

$$\underset{\text{перв. спиртъ}}{C_nH_{2n+2}O} \rightarrow \underset{\text{альдегидъ}}{C_nH_{2n}O} \rightarrow \underset{\text{кислота}}{C_nH_{2n}O},$$

нужно предполагать, что и въ альдегидѣ эта группа остается неизмѣненной. Отсюда слѣдуетъ, что оба водородныхъ атома, теряемые спиртомъ при окисленіи, уходятъ изъ группы CH_2OH.

Поэтому для альдегидовъ остаются возможными только двѣ формулы строенія:

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \text{ и } R \cdot C—OH.$$

Вторая должна была бы содержать двувалентный атомъ углерода или имѣть двѣ свободныхъ связи, и уже вслѣдствіе этого она становится чрезвычайно неправдоподобной (**17**). Кромѣ того нужно замѣтить, что въ этой формулѣ есть гидроксильная группа, между тѣмъ альдегиды не имѣютъ ни одного свойства, которое указывало бы на существованіе въ нихъ гидроксила; они не даютъ ни простыхъ, ни сложныхъ эфировъ и при дѣйствіи PCl_5 не происходитъ замѣщенія группы OH атомомъ Cl, а замѣщается одинъ атомъ кислорода и притомъ двумя атомами хлора.

Итакъ, вторая формула не можетъ выразить свойствъ альдегидовъ, поэтому вѣрной должна быть первая.

Дальнѣйшее подтвержденіе этого мы находимъ въ образованіи альдегидовъ изъ хлорангидридовъ кислотъ при дѣйствіи на влажный эфирный растворъ ихъ натріемъ:

$$C_3H_7 \cdot C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} \rightarrow C_3H_7 \cdot C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}.$$

норм. хлористый бутирилъ — бутировый альдегидъ

Атомъ галоида замѣщается при этомъ водородомъ.

Слѣдовательно, альдегиды—соединенія, содержащія группу $—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

107. При окисленіи вторичныхъ алкоголей получаются—какъ было уже упомянуто—кетоны. И они не имѣютъ свойствъ, характерныхъ для гидроксилированныхъ веществъ: слѣдовательно, водородъ гидроксила долженъ исчезать при окисленіи. Исключая формулы съ свободными (ненасыщенными) единицами сродства, мы можемъ допустить отщепленіе второго водороднаго атома только въ двухъ мѣстахъ, именно—или у того углероднаго атома, съ которымъ связанъ O, или у другого; напримѣръ, у изопропиловаго алкоголя:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \text{ или: } \overset{\text{I}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} \text{ или: } \overset{\text{II}}{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}}\!\!>O.$$

Аналогично процессу образованія эфировъ—отнятіе двухъ атомовъ водорода, связанныхъ съ однимъ и тѣмъ же атомомъ кислорода—мы должны ожидать, что и здѣсь происходитъ то же самое; поэтому I формула правдоподобнѣе II. По теченію окисленія можно показать, что I формула даетъ дѣйствительное строеніе.

Общая формула вторичнаго спирта, согласно его опредѣленію, будетъ

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ RCH_2—C—CH_2R'. \\ | \\ OH \end{array}$$

При сильномъ окисленіи изъ него получаются двѣ кислоты $R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ и $R' \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, при чемъ одна часть молекулы алкоголя, справа отъ группы CHOH, отпадаетъ отъ другой части ея, стоящей слѣва отъ этой группы. Но и окисленіе кетона, полученнаго осторожнымъ окисленіемъ того же вторичнаго спирта, даетъ тѣ же самыя кислоты.

Отсюда видно, что углеводородные радикалы вторичнаго спирта должны оставаться и въ кетонѣ неизмѣненными. Поэтому строеніе II должно быть отброшено, и правильной формулой является I.

Слѣдовательно, кетоны содержатъ группу CO, называемую карбониломъ, связанную съ двумя углеродными атомами.

Номенклатура.

108. Названіе альдегидъ составлено изъ двухъ словъ: Al[kohol dehyd[rogenatus],—(алкоголь, лишенный воды). Названіе кетонъ произведено отъ названія перваго члена ряда $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, ацетонъ. Различные члены ряда альдегидовъ называются по получаемымъ изъ нихъ при окисленіи ихъ кислотамъ: H_2CO—формальдегидъ, $CH_3 \cdot CHO$—ацетальдегидъ, $C_2H_5 \cdot CHO$—пропіоновый альдегидъ, $C_4H_9 \cdot CHO$—валерьяновый альдегидъ и т. д.

Кетоны называются по входящимъ въ нихъ углеводороднымъ радикаламъ: $(CH_3)_2 \cdot CO$—диметилкетонъ, $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$—метилпропилкетонъ и т. д.

Способы образованія.

109. Кромѣ образованія при окисленіи спиртовъ, существуютъ еще нѣкоторые способы полученія, общіе альдегидамъ и кетонамъ. Они образуются, напримѣръ:

1. При сухой перегонкѣ солей жирныхъ кислотъ. При перегонкѣ, напримѣръ, уксунокислаго кальція получается ацетонъ:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO|\overline{Oca} \\ CH_3 \cdot \underline{COOca} \end{array}\right|^{1)} = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3.$$

Если соль жирной кислоты смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ муравьинокислой соли, то при перегонкѣ получается альдегидъ:

---

[1]) $ca = \frac{1}{2}Ca$.

$$\begin{array}{l} C_3H_7\cdot CO|ONa \\ H|COONa \end{array} = C_3H_7\cdot C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + Na_2CO_3.$$

И, наконецъ, при перегонкѣ смѣси двухъ солей различныхъ жирныхъ кислотъ (кромѣ муравьиной) получается ***смѣшанный*** кетонъ:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO|ONa \\ C_2H_5\cdot|COONa \end{array} = CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5 + Na_2CO_3.$$

По этимъ способамъ образованія видно, что альдегиды можно разсматривать, какъ кетоны, одинъ углеводородный радикалъ которыхъ замѣненъ водородомъ.

При обѣихъ послѣднихъ реакціяхъ, кромѣ альдегида или смѣшаннаго кетона, получаются еще и простые кетоны, въ указанныхъ двухъ реакціяхъ, напримѣръ, диметилъ и діэтилкетонъ.

Только что описанные способы полученія при данномъ строеніи жирныхъ кислотъ могли бы быть приведены какъ доказательство структуры альдегидовъ и кетоновъ, если бы реакція не шла только при высокой температурѣ. Но такъ какъ опытъ показываетъ, что органическія соединенія, будучи подвергнуты высокой температурѣ, часто испытываютъ внутричастичныя перемѣщенія атомовъ и такъ какъ такія перегруппировки особенно легко происходятъ въ моментъ образованія, то такія реакціи, протекающія при высокой температурѣ, п и р о г е н н ы я реакціи образованія не должны приниматься за доказательство или по крайней мѣрѣ за исключительное доказательство формулы строенія.

2. При нагрѣваніи съ водою соединеній, въ которыхъ два атома галоидовъ связаны съ однимъ углероднымъ атомомъ, получаются альдегиды или кетоны:

$$CH_3\cdot CH|Cl_2 + H_2|O = CH_3\cdot CHO + 2HCl.$$

3. При пропусканіи паровъ первичныхъ или вторичныхъ спиртовъ надъ очень тонкимъ порошкомъ мѣди (полученнымъ возстановленіемъ CuO). при 250—400° получается полное ихъ расщепленіе на водородъ и альдегидъ или соотвѣтственно—кетонъ.

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH = H_2 + C_nH_{2n}O.$$

4. Спеціально для кетоновъ имѣетъ большое значеніе еще одинъ способъ образованія, именно изъ хлорангидридовъ кислотъ и цинкорганическихъ соединеній. При смѣшиваніи этихъ соединеній сначала получаются продукты присоединенія. Они могутъ происходить только тогда, когда двойная связь кислорода превращается въ простую:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C{\overset{O}{\underset{Cl}{<}}} + Zn{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{<}}} = C_nH_{2n+1}\cdot C{\overset{OZnCH_3}{\underset{Cl}{\leftarrow CH_3}}}.$$

При смѣшеніи этихъ продуктовъ присоединенія съ водою получаются кетоны:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{cases}O\,Zn\,CH_3 \\ CH_3 \\ Cl\end{cases} + \begin{matrix}HO\\ \\ H\end{matrix} = C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot CH_3 + Z_nO + CH_4 + HCl.$$

110. Альдегиды и кетоны имѣютъ нѣкоторыя общія свойства, покоящіяся на ихъ способности присоединенія. Такъ какъ кислородъ связанъ двойной связью, то есть возможность, что двойная связь перейдетъ въ простую, при чемъ какъ у кислорода, такъ и у углерода образуется по одной свободной связи.

Слѣдующіе элементы и соединенія могутъ присоединяться къ альдегидамъ и кетонамъ:

1) Водородъ. Это происходитъ при дѣйствіи натріевой амальгамы на водный растворъ альдегидовъ и кетоновъ или при пропусканіи смѣси водорода и паровъ альдегида (или кетона) надъ тонкимъ порошкомъ никкеля. Само собою разумѣется, что альдегиды даютъ при этомъ первичные, а кетоны—вторичные спирты.

2) Кислый сѣрнистокислый натрій. Если альдегиды или кетоны взболтать съ очень крѣпкимъ растворомъ этой соли, то получается кристаллическое вещество, представляющее собой продуктъ присоединенія. Этотъ процессъ можно выразить въ видѣ:

$$C_2H_5\cdot C\begin{cases}O\\H\end{cases} + NaHSO_3 = C_2H_5\cdot C\begin{cases}OH\\H\\OSO_2Na\end{cases},$$

такъ какъ при обработкѣ продукта присоединенія слабыми кислотами или содой очень легко образуется снова альдегидъ или кетонъ. У высшихъ членовъ обратная реакція идетъ уже при раствореніи полученнаго продукта въ водѣ. Это отношеніе дѣлаетъ невѣроятнымъ прямую связь сѣры съ углеродомъ. Соединенія съ кислыми сѣрнистокислыми солями—часто неправильно называемыя двусѣрнистокислыми соединеніями—въ водѣ растворяются чрезвычайно легко, но въ очень крѣпкомъ растворѣ самого кислаго сѣрнистокислаго натрія нерастворимы.

Присоединеніе кислаго сѣрнистокислаго натрія можетъ между прочимъ оказать очень важную услугу для очистки альдегидовъ и кетоновъ или при выдѣленіи послѣднихъ изъ смѣсей.

3) Синильная кислота. Если въ смѣсь альдегида или кетона съ безводной синильной кислотой внести каплю щелочнаго воднаго раствора, напр., поташа, ціанистаго калія и т. д., то происходитъ соединеніе слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle CO + HCN = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}.$$

Если затѣмъ катализаторъ уничтожить прибавленіемъ небольшого количества воды, то при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ легко получается образовавшійся ціангидринъ въ чистомъ состояніи.

Это очень важный синтезъ, потому что обмыливаньемъ образованныхъ такимъ образомъ оксинитриловъ получаются оксикислоты.

111. Альдегиды и кетоны присоединяютъ галоидопроизводныя магній-органическихъ соединеній (**82**); этотъ продуктъ присоединенія при разложеніи его водою образуетъ вторичный или третичный спиртъ. Слѣдующія уравненія даютъ ходъ этой реакціи:

$$R \cdot C\begin{matrix} H \\ \\ O \end{matrix} + R'MgJ = R \cdot CH\begin{matrix} \diagup OMgJ \\ \\ \diagdown R' \end{matrix}$$

Альдегидъ — продуктъ присоедин.

$$2R \cdot CH\begin{matrix} \diagup OMgJ \\ \\ \diagdown R' \end{matrix} + 2H_2O = 2R \cdot CHOH \cdot R' + MgJ_2 + Mg(OH)_2.$$

вторичн. спиртъ

$$(CH_3)_2 . CO + CH_3MgBr = (CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup OMgBr \\ \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

ацетонъ — продуктъ присоед.

$$2(CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup OMgBr \\ \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} + 2H_2O = 2(CH_3)_3 \cdot COH + MgBr_2 + Mg(OH)_2 .$$

триметилкарбинолъ

112. Другія общія свойства альдегидовъ и кетоновъ основываются на томъ, что связанный двойной связью атомъ кислорода можетъ быть отнятъ при замѣнѣ его другимъ атомомъ или группою атомовъ.

1. Дѣйствіемъ PCl_5 атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора.

2. Гидроксиламинъ H_2NOH дѣйствуетъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\,\boxed{O + H_2}\,NOH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = NOH + H_2O.$$

Получаемыя такимъ образомъ соединенія, носящія общее названіе оксимовъ, называются альдоксимами, если они производятся изъ алдегидовъ, и кетоксимами, когда получаются изъ кетоновъ. Эта реакція обща всѣмъ альдегидамъ и кетонамъ. Оксимы представляютъ собою частью твердыя кристаллическія тѣла, частью жидкости и обладаютъ какъ кислотными, такъ и основными свойствами, то есть они соединяются какъ съ основаніями, такъ и сь кислотами. При обработкѣ щелочами водородъ гидроксильной группы замѣщается металломъ; кислоты присоединяются оксимами, какъ и амміакомъ, напримѣръ:

$$(CH_3)_2C = NOH \cdot HCl.$$

При кипяченіи съ слабой соляной кислотой оксимы даютъ альдегиды или кетоны и гидроксиламинъ.

Вышеприведенныя структурныя формулы оксимовъ могутъ быть доказаны слѣдующимъ образомъ. При дѣйствіи гидроксиламина на альдегидъ или кетонъ происходитъ образованіе воды безъ сомнѣнія на счетъ водорода гидроксиламина и кислорода карбонильнаго остатка, потому что,если бы въ реакцію вступали углеводородные радикалы, то альдегидъ или кетонъ не могли бы такъ легко получаться обратно изъ оксимовъ. Вслѣдствіе этого для оксимовъ возможны только двѣ структурныхъ формулы:

$$\rangle C\,\overset{HO}{\underset{H}{\overline{O\,H}}}\!\!>\!N \overset{I}{\rightarrow} \rangle C{=}NOH \quad и \quad \rangle C\,\overset{HO}{\underset{H}{\overline{O\,H}}}\!\!-\!N \overset{II}{\rightarrow} \rangle C\langle{}^{O}_{NH}.$$

Въ оксимахъ есть одинъ атомъ водорода, способный замѣщаться углеводороднымъ радикаломъ. При кипяченіи такого замѣщеннаго оксима съ соляной кислотой получается гидроксиламинъ, одинъ атомъ водорода котораго замѣщенъ тѣмъ же самымъ углеводороднымъ радикаломъ, что и въ оксимѣ. Строеніе замѣщеннаго гидроксиламина мы должны признать такимъ:

$$H_2N-O-R,$$

потому что при кипяченіи этого соединенія съ іодистымъ водородомъ углеводородный радикалъ отщепляется, образуя галоидопроизводное даннаго радикала, чего немогло бы быть, если бы радикалъ былъ связанъ непосредственно съ азотомъ, ибо тогда эта реакція привела бы къ амину. На основаніи всѣхъ этихъ данныхъ структурная формула II исключается, такъ какъ, если мы примемъ ее, то при замѣщеніи одного водороднаго атома въ группѣ NHO углеводороднымъ радикаломъ, мы получимъ углеродную группу, связанную непосредственно съ азотомъ.

При сильномъ возстановленіи оксимы переходятъ въ первичные амины:

$$R_2\cdot C = NOH + 4\,H = R_2\cdot CHNH_2 + H_2O.$$

Альдоксимы при дѣйствіи водоотнимающихъ веществъ, какъ напр. ангидридъ уксусной кислоты, даютъ сооовѣтствующіе нитрилы:

$$C_nH_{2n+1}\cdot\underset{|H}{=CN}|\overline{OH} = C_nH_{2n+1}\cdot C\equiv N.$$

Кетоксимы часто испытываютъ очень своеобразное перемѣщеніе атомовъ въ своей частицѣ, названное по имени открывшаго это явленіе ученаго перегруппировкой Бекмана. Оно происходитъ, напримѣръ, подъ вліяніемъ хлористаго ацетила. Его можно представить на формулахъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{c} R\;C\cdot R' \\ \| \\ NOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} RC\cdot OH \\ \| \\ NR' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R\cdot C{:}O \\ | \\ NHR' \end{array}$$

т. е., выражая этотъ процессъ словами,—изъ кетоксима получается амидъ кислоты, водородный атомъ котораго, связанный съ азотомъ (въ группѣ NH_2), замѣщенъ углеводороднымъ радикаломъ. По вышеприведеннымъ формуламъ перегруппировка заключается въ томъ, что происходитъ обмѣнъ гидроксильной группы оксима на углеводородный радикалъ кетона. Неустойчивый первичный продуктъ, вслѣдствіе перемѣщенія водороднаго атома изъ группы OH, превращается въ амидъ.

Реакцію, совершенно аналогичную реакціи съ гидроксиламиномъ, даютъ альдегиды и кетоны съ однимъ изъ соединеній ароматическаго ря-

да—фенилгидразиномъ, для котораго позже (**315**) будетъ доказана его формула строенія $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C\boxed{O + H_2}N—NHC_6H_5 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=N \cdot NHC_6H_5 + H_2O.$$

Эти соединенія, называемыя гидразонами, представляютъ частью хорошо кристаллизующіяся, частью жидкія тѣла. При нагрѣваніи съ соляной кислотой они, присоединяя частицы воды, расщепляются снова на составныя вещества. Фенилгидразинъ и гидроксиламинъ являются важнымъ средствомъ для опредѣленія карбонильной группы въ данномъ соединеніи, такъ какъ они реагируютъ только съ тѣлами, заключающими эту группу.

Структура фенилгидразоновъ ясна отчасти изъ того обстоятельства, что и фенилгидразинъ, въ которомъ водородъ имидной группы (NH) замѣщенъ углеводороднымъ радикаломъ, реагируетъ съ альдегидомъ и кетономъ также. Съ другой стороны, только тѣ фенилгидразины образуютъ гидразоны, которые имѣютъ еще незамѣщенную амидную группу NH_2. Этимъ самымъ исключается формула строенія

$$R_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown N—C_6H_5 \end{matrix}.$$

Альдегиды.

113. Кромѣ вышеописанныхъ общихъ альдегидамъ и кетонамъ свойствъ, альдегиды имѣютъ еще слѣдующія, свойственныя только имъ особенности:

1) Присоединеніе амміака, при чемъ образуется альдегидамміакъ:

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + NH_3 = \underset{\text{Альдегидоамміакъ}}{C_2H_4ONH_3}.$$

Это соединеніе выдѣляется при пропусканіи тока сухого амміака черезъ эфирный растворъ ацетальдегида въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ. Кислотами альдегидоамміаки снова разлагаются на ихъ составныя части, но щелочами альдегидъ не можетъ быть выдѣленъ изъ нихъ.

Молекулярная формула ацетальдегидамміака представляетъ собою при обыкновенной температурѣ утроенную экспериментальную. Надъ сѣрной кислотой онъ легко теряетъ воду и переходитъ въ $(CH_3.CHNH)_3$, т. е. въ полимерный этилидениминъ. Альдегидамміакъ чрезвычайно легко растворяется въ водѣ.

2) Соединенія со спиртами. Альдегиды могутъ присоединять двѣ частицы спирта, теряя при этомъ частицу воды.

$$CH_3C\begin{matrix} H & \boxed{H} \\ + & \\ \boxed{O} & H \end{matrix}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} \rightleftarrows \underset{\text{Ацеталь}}{CH_3 \cdot \underset{H}{C}\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}} + H_2O.$$

Эти соединенія называются ацеталями. Они легко получаются при смѣшеніи альдегида съ 1%-нымъ спиртовымъ растворомъ соляной кислоты. Но реакція не идетъ нацѣло; она ограничена противоположнымъ процессомъ, такъ какъ при дѣйствіи воды на ацетали послѣдніе снова расщепляются на альдегидъ и алкоголь. Какъ образованіе, такъ и расщепленіе ацеталей сильно ускоряются отъ присутствія очень малыхъ количествъ (слѣдовъ) сильной минеральной кислоты, которая, значитъ, и здѣсь (какъ при реакціи образованія сложныхъ эфировъ п. **101**) дѣйствуетъ, какъ сильный катализаторъ. Ацетали представляютъ собою безцвѣтныя жидкости съ пріятнымъ запахомъ, перегоняющіяся безъ разложенія и не поддающіяся дѣйствію ѣдкихъ щелочей, но легко расщепляющіяся на альдегидъ и спиртъ при кипяченіи съ кислотами. Послѣднее свойство снова подтверждаетъ данную выше формулу строенія, согласно которой углеводородный радикалъ связанъ съ альдегиднымъ остаткомъ при помощи кислорода, такъ какъ углеродная связь вообще не разрывается такимъ способомъ.

3) Присоединеніе ангидридовъ кислотъ, напр.:

$$CH_3 \cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} + O(COCH_3)_2 = CH_3 \cdot CH \begin{cases} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{cases}.$$

Эти соединенія, похожія на ацетали, уже водою и еще легче щелочами разлагаются на кислоту и альдегидъ.

114. Далѣе альдегиды обладаютъ той особенностью, что частицы ихъ могутъ соединяться другъ съ другомъ. Это можетъ происходить двумя способами. Если къ ацетальдегиду $CH_3 \cdot CHO$, представляющему собою кипящую при 22° жидкость, прибавить нѣсколько капель концентрированной сѣрной кислоты, то жидкость нагрѣвается и часто такъ сильно, что начинаетъ бурно кипѣть. По окончаніи реакціи мы имѣемъ такую же безцвѣтную жидкость, какъ и въ началѣ, но точка кипѣнія ея лежитъ уже на 100° выше, а именно она 124°. Эмпирическая формула новаго вещества та же самая, C_2H_4O; но плотность паровъ его втрое больше, т. е. соотвѣтствуетъ формулѣ $C_6H_{12}O_3$.

Это вещество, называемое паральдегидомъ, при перегонкѣ со слабой сѣрной кислотой легко переходитъ снова въ обыкновенный альдегидъ.

Допущеніе углеродной связи между тремя молекулами альдегида, соединившимися въ паральдегидъ, неправдоподобно, тогда какъ допущеніе связи при посредствѣ кислородныхъ атомовъ объясняетъ легкую расщепляемость молекулъ. Натрій на паральдегидъ не дѣйствуетъ; слѣдовательно, въ немъ не можетъ быть гидроксильныхъ группъ, а также исчезли и всѣ характерныя свойства альдегидовъ. Отсюда слѣдуетъ, что паральде-

гидъ не можетъ имѣть группы—$C\overset{O}{\underset{H}{}}$. Эти свойства можно выразить слѣдующей структурной формулой:

$$\begin{array}{ccccc} & & O & & \\ & H \diagup & & \diagdown H & \\ CH_3\cdot C & & & & C\cdot CH_3 \\ | & & & & | \\ O & & & & O \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & HC & & \\ & & \cdot & & \\ & & CH_3 & & \end{array},$$

она обыкновенно и принимается для паральдегида.

Соединеніе двухъ или нѣсколькихъ молекулъ одного вещества такимъ образомъ, что новое вещество можетъ быть снова превращено въ прежній видъ, называется полимеризаціей.

115. Совершенно другого рода получается соединеніе частицъ альдегида между собою, если его смѣшать съ ѣдкимъ кали. Именно, если водный растворъ ацетальдегида нагрѣвать съ крѣпкимъ ѣдкимъ кали, то жидкость окрашивается и черезъ короткій промежутокъ времени выдѣляется красножелтая аморфная масса: альдегидъ осмоляется. Это красножелтое вещество называется *альдегидной смолой*. Если же къ альдегиду прибавить немного разбавленнаго ѣдкаго кали (или уксуснокислаго натрія, хлористаго щинка и т. д.), то и здѣсь получается вещество съ тѣмъ же эмпирическимъ составомъ, какъ и альдегидъ, но съ двойной молекулярной формулой, т. е. $C_4H_8O_2$. Это соединнніе называется альдолемъ. Оно представляетъ собою жидкость, легко перегоняющуюся подъ уменьшеннымъ давленіемъ, и легко полимеризуется. Альдоль обладаетъ свойствами альдегида и можетъ окисляться въ кислоту съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода въ частицѣ. Кислота, получаемая при этомъ, оказывается при изслѣдованіи нормальной оксимасляной кислотой, т. е. это нормальная масляная кислота, въ которой одинъ изъ водородныхъ атомовъ углеводороднаго радикала замѣщенъ гидроксиломъ; ее можно перевести въ масляную кислоту. Но въ масляной кислотѣ есть углеродная цѣпь изъ четырехъ атомовъ углерода; слѣдовательно, мы должны допустить, что и въ альдолѣ существуетъ такая же цѣпь. Слѣдовательно, соединеніе альдегидныхъ молекулъ происходитъ при помощи углеродныхъ связей. За это говоритъ и тотъ фактъ, что изъ альдоля мы уже не можемъ обратно получить альдегида. Соединеніе альдегидныхъ молекулъ въ альдоль мы дожны слѣдовательно представить формулою, которая одновременно выражаетъ и свойства его:

$$CH_3\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} + HCH_2\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} = CH_3\cdot C\overset{H}{\underset{OH}{}}—CH_2C\overset{H}{\underset{O}{}}$$

Ацетальдегидъ Ацетальдегидъ Альдоль.

Кромѣ даннаго здѣсь способа образованія (переходъ молекулы водорода изъ одной частицы альдегида въ другую), можно представить себѣ образованіе альдоля и такъ, что одна молекула воды соединяется съ молекулой альдегида и полученный продуктъ присоединенія, выдѣляя воду, реагируетъ съ другой молекулой альдегида:

$$CH_3\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} + H_2O \rightarrow CH_3\cdot C\overset{H}{}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HCH_2\cdot COH \rightarrow CH_3\cdot C\overset{H}{}\begin{matrix}OH\\CH_2.CHO\end{matrix} + H_2O.$$

Продуктъ присоединенія. Альдоль.

Допущеніе такого присоединенія воды съ послѣдующимъ ея отщепленіемъ можетъ помочь объясненію реакцій въ другомъ мѣстѣ. Иногда можно бываетъ доказать, что такого вида реакція дѣйствительно происходитъ.

Альдоль въ одно и то же время алкоголь и альдегидъ; поэтому онъ носитъ такое названіе: альд[егидалког]оль.

Соединеніе молекулъ при помощи углеродныхъ связей, когда, какъ при образованіи альдоля, нельзя уже просто расщепить полученное вещество на составныя части, называется *конденсаціей*.

Альдегидная смола должна вѣроятно разсматриваться, какъ продуктъ дальнѣйшей конденсаціи молекулъ альдоля, которая происходитъ при отщепленіи частицы воды, какъ и при превращеніяхъ самого альдоля, который легко отдаетъ частицу воды и превращается въ кротоновый альдегидъ.

$$CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}} - H_2O = CH_3\cdot CH{=}CH\cdot C\overset{H}{\underset{O}{}}.$$

Альдоль Кротоновый альдегидъ.

Конденсація высшихъ альдегидовъ происходитъ всегда такъ, что изъ двухъ вступающихъ въ реакцію молекулъ альдегидовъ одна отдаетъ атомъ водорода, связанный съ углероднымъ атомомъ, сосѣднимъ углеводородному радикалу, и этотъ водородъ присоединяется къ кислороду карбонильной группы другой молекулы, превращая его въ OH, при чемъ одновременно освобождающіяся углеродныя связи взаимно насыщаютъ другъ друга:

$$C_nH_{2n+1}\underset{\underset{C\overset{H}{\underset{O}{}}}{|}}{C}\cdot H_2 + \overset{H}{\underset{O}{}}C\cdot C_mH_{2m+1} = C_nH_{2n+1}\underset{C\overset{H}{\underset{O}{}}}{CH}\cdot CHOH\cdot C_mH_{2m+1}.$$

Реакціи на альдегиды.

116. Важнѣйшими реакціями на альдегиды являются: 1) Образованіе альдегидной смолы при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей. 2) Возстановленіе амміачнаго раствора серебра; съ этой цѣлью къ раствору азотнокислаго серебра прибавляютъ ѣдкаго кали, а затѣмъ осторожно вводятъ столько амміака, пока осадокъ не растворится. Если затѣмъ немножко этой жидкости смѣшать съ разведеннымъ воднымъ растворомъ альдегида и нагрѣть, то выдѣляется металлическое серебро, дающее пре-

красный зеркальный налетъ на стѣнкахъ пробирки. 3) Если прибавить альдегида къ раствору фуксина, обезцвѣченнаго сѣрнистой кислотой, то красное окрашиванье возвращается, вѣроятно вслѣдствіе образованія продукта конденсаціи.

Формальдегидъ, $HC{}^{H}_{O}$.

117. Какъ мы уже видѣли, муравьиная кислота обладаетъ нѣкоторыми свойствами, которыя не встрѣчаются у другихъ жирныхъ кислотъ. Формальдегидъ является поразительнымъ примѣромъ того явленія, что именно первый членъ гомологическаго ряда обладаетъ свойствами, отличными отъ свойствъ высшихъ гомологовъ.

Формальдегидъ получается при окисленіи метиловаго спирта, если смѣшанные съ воздухомъ пары послѣдняго пропускать черезъ раскаленную мѣдную или платиновую спираль. Спираль раскаливаютъ, затѣмъ если даже и убрать огонь, то она остается въ раскаленномъ состояніи, если только токъ газовъ идетъ съ достаточной быстротой черезъ трубку, въ которой она лежитъ. Образовавшійся формальдегидъ улавливается въ воду, въ которой онъ растворяется очень легко.

Затѣмъ формальдегидъ образуется при неполномъ сгораніи многихъ органическихъ веществъ, какъ дерево, торфъ и т. д., а поэтому содержится и въ воздухѣ.

При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ собою газъ съ очень рѣзкимъ запахомъ; охлажденіемъ жидкой угольной кислотой и эфиромъ его можно превратить въ жидкость съ точкою кипѣнія — 20°. При этой температурѣ онъ начинаетъ также полимеризоваться; при высшихъ температурахъ полимеризація идетъ крайне быстро. При испареніи воднаго раствора надъ сѣрной кислотой газъ выдѣляется только частью; другая часть полимеризуетъ и остается въ видѣ бѣлой кристаллической массы. Молекулярный вѣсъ этой полимерной модификаціи (получившей названіе *оксиметилена*) еще неизвѣстенъ. При нагрѣваніи она снова превращается въ формальдегидъ, откуда видно что это дѣйствительно его полимерное видоизмѣненіе. Съ амміакомъ формальдегидъ не даетъ альдегидамміака, а сложное соединеніе $C_6H_{12}N_4$, *гексаметилентетраминъ*, кристаллическое основаніе. Съ анилиномъ формальдегидъ даетъ характерный продуктъ конденсаціи, который можетъ служить для его распознаванія (**289**). При обработкѣ ѣдкимъ кали формальдегидъ не осмоляется, а даетъ метиловый спиртъ и муравьиную кислоту:

$$2CH_2O + H_2O = CH_3OH + HCOOH.$$

Оксимъ формальдегида полимеризуется тоже легко. Слѣдовательно, у формальдегида и его производныхъ существуетъ бо́льшая склонность къ полимеризаціи, чѣмъ у остальныхъ альдегидовъ.

Водный растворъ формальдегида, около 40% извѣстенъ въ продажѣ подъ названіемъ формоля или формалина. Онъ состоитъ изъ смѣси самого формальдегида и его полимера, отношеніе которыхъ другъ къ другу мѣняется съ концентраціей раствора. Растворъ этотъ служитъ для дезинфекціи жилыхъ помѣщеній и для сохраненія питательныхъ и вкусовыхъ веществъ. Формоль употребляется также для того, чтобы приводить въ твердое состояніе анатомическіе препараты.

Формалинъ обладаетъ замѣчательнымъ свойствомъ превращать бѣлки въ твердую упругую массу, совершенно нерастворимую въ водѣ. Содержимое куринаго яйца претерпѣваетъ такое превращеніе послѣ получасоваго погруженія въ формалинъ; головной мозгъ, обработанный формалиномъ, принимаетъ консистенцію каучука, а растворъ желатины, превращается въ твердую прозрачную массу, нерастворимую и не обладающую запахомъ, которую можно превратить въ очень тонкій порошокъ.

О конденсаціи формальдегида см. п. **240**.

Для опредѣленія содержанія формальдегида въ формалинѣ къ раствору послѣдняго прибавляютъ избытокъ полунормальнаго раствора ѣдкаго натра, а затѣмъ перекиси водорода; тогда формальдегидъ цѣликомъ переходитъ въ муравьиную кислоту. Обратнымъ титрованіемъ оставшагося свободнаго ѣдкаго натра находятъ содержаніе формальдегида въ данномъ объемѣ раствора, такъ какъ 1 молекула формальдегида даетъ 1 молекулу муравьиной кислоты.

Ацетальдегидъ (уксусный альдегидъ). $CH_3C{}^{H}_{O}$

(Альдегидъ виннаго спирта).

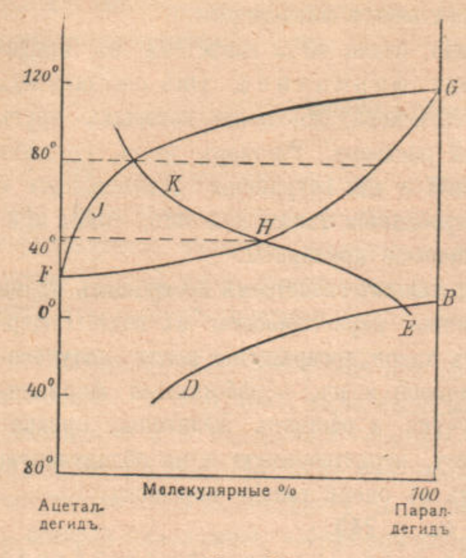
118. Уксусный альдегидъ является типомъ для альдегидовъ этого ряда и обладаетъ свойствами, общими для всѣхъ альдегидовъ. Получается онъ при окисленіи этиловаго спирта двухромовокислымъ каліемъ и сѣрной кислотой. Онъ представляетъ собою жидкость съ непріятнымъ запахомъ; точка кипѣнія 22°, точка плавленія—118,45°. Легко полимеризируетъ въ паральдегидъ (**114**) $C_6H_{12}O_3$.

При смѣшиваньи съ разбавленной сѣрной кислотой уксусный альдегидъ не переходитъ цѣликомъ въ паральдегидъ; напротивъ, при этомъ наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$\underset{\text{паральдегидъ}}{C_6H_{12}O_3} \rightleftarrows \underset{\text{альдегидъ}}{3C_2H_4O}.$$

Это состояніе равновѣсія можетъ получаться и безъ катализатора (сѣрная кислота); но опытъ показываетъ, что тогда реакція идетъ (по крайней мѣрѣ для температуръ ниже 130°) такъ медленно, что смѣсь ацетальдегида съ его полимеромъ по истеченіи долгаго времени не показываетъ уловимыхъ измѣненій въ своемъ

составѣ. Такую смѣсь легко раздѣлить фракціонной перегонкой на уксусный альдегидъ и паральдегидъ, такъ какъ ихъ точки кипѣнія отличаются другъ отъ друга на 100°. Отношеніе между уксуснымъ альдегидомъ и паральдегидомъ при катализаторѣ и безъ него легче всего видѣть на діаграммѣ. На фиг. 32 точки кипѣнія смѣси ацетальдегида и паральдегида представлены кривою *FHG*. Для построенія ея кипятилась смѣсь опредѣленныхъ количествъ обоихъ веществъ съ обратнымъ холодильникомъ, опредѣлялась для каждаго даннаго отношенія окончательно установившаяся температура и наносилась на чертежъ. Слѣдовательно точка *H* даетъ температуру для смѣси, содержащей 53,5% паральдегида, въ 41,7°.



Фиг. 32.
Равновѣсіе ацетальдегида и паральдегида.

Кривая *FJG* даетъ составъ паровъ или, что то же самое, составъ первой части погона, которую дастъ смѣсь обоихъ тѣлъ. Слѣдовательно, если нужно узнать, каковъ будетъ составъ погона смѣси, кипящей при 80°, то нужно провести горизонтальную линію отъ точки, обозначающей 80°; точка ея пересѣченія съ *FHG* даетъ составъ жидкости, а съ *FJG*—составъ выдѣляющихся изъ нея паровъ.

Кривая *DEB* представляетъ часть кривой затвердѣванія паральдегида при смѣшиваньи его съ возрастающими количествами уксуснаго альдегида. Какъ всегда, точка замерзанія чистаго вещества (паральдегида) и здѣсь понижается при прибавленіи посторонняго тѣла (ацетальдегида).

То же самое нужно сказать о смѣсяхъ многихъ тѣлъ при отсутствіи въ нихъ катализаторовъ. Но если катализаторъ введенъ, то картина совершенно мѣняется Тогда оказывается, что при каждой температурѣ смѣсь быстро пріобрѣтаетъ опредѣленный составъ, при чемъ безразлично, исходимъ ли мы изъ чистаго вещества или изъ какой угодно смѣси. Каждой температурѣ, слѣдовательно, соотвѣтствуетъ опредѣленное состояніе равновѣсія между обоими веществами. Кривая *KHE* представляетъ собою графическое изображеніе этого равновѣсія. Она пересѣкается съ кривою точекъ кипѣнія при 41,7° (точка *H*). Это значитъ, что любая смѣсь обоихъ веществъ, нагрѣваемая съ катализаторомъ, приметъ температуру 41,7°. При этомъ смѣсь состоитъ изъ 53,5% паральдегида и 46,5% ацетальдегида. Соотвѣтствующій этой температурѣ паръ содержитъ (точка *J*) 97,5% ацетальдегида. Здѣсь мы видимъ объясненіе того давно извѣстнаго факта, что при перегонкѣ паральдегида съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты мы получаемъ почти чистый ацетальдегидъ.

Кривая равновѣсія пересѣкается въ точкѣ *E* съ кривою затвердѣванія; точка *E* соотвѣтствуетъ температурѣ 6,8° и содержанію 88,1% паральдегида. Слѣдовательно, любая смѣсь въ присутствіи катализатора будетъ затвердѣвать при 6,8°, при

чемъ выдѣляется чистый паральдегидъ. И оба чистыя вещества будутъ давать тѣ же отношенія въ присутствіи слѣдовъ кислоты. Только что объясненными отношеніями давно уже пользовались на практикѣ при приготовленіи паральдегида.

Существуетъ еще другое соединеніе, метальдегидъ $C_6H_{12}O_3$, кристаллическое и тоже полимерное съ уксуснымъ альдегидомъ, такъ какъ оно при нагрѣваніи свова превращается въ обыкновенный альдегидъ; для обоихъ полимеровъ неизвѣстны альдегидныя реакціи, напримѣръ они не осмоляются ѣдкими щелочами. Вѣроятно, паральдегидъ и метальдегидъ—стереоизомеры.

Кетоны.

119. Общія свойства кетоновъ уже были описаны. Первый членъ этого ряда не можетъ имѣть меньше трехъ атомовъ углерода. Общая формула кетоновъ R·CO·R′.

Опытъ показалъ, что расщепленіе молекулы кетона при окисленіи всегда происходитъ по мѣсту карбонильной группы (**107**), т. е. окисленіе происходитъ на томъ же мѣстѣ, гдѣ уже стоитъ кислородъ (**49**). Все-таки расщепленіе можетъ произойти въ двухъ различныхъ мѣстахъ:

R·|CO·R′ или R·CO·|R′.
I II

Напримѣръ, изъ метилнонилкетона CH_3·|CO·|C_9H_{19} можно получить муравьиную CH_2O_2 и каприновую $C_{10}H_{20}O_2$ кислоты, или уксусную $C_2H_4O_2$ и пеларгоновую $C_9H_{18}O_2$, смотря по тому, произойдетъ ли расщепленіе по I или II линіи, т. е. останется ли связаннымъ съ углеродомъ карбонильной группы радикалъ R или R′. Въ дѣйствительности окисленіе всегда идетъ такъ, что расщепленіе происходитъ въ обоихъ мѣстахъ, такъ что вообще при этомъ получаются четыре кислоты. Но изъ нихъ двѣ могутъ быть одинаковы; такъ, напримѣръ, при окисленіи метилэтилкетона $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ расщепленіе по одному мѣсту даетъ уксусную кислоту и уксусную же, а по другому мѣсту — муравьиную и пропіоновую. Въ большинствѣ случаевъ расщепленіе по одному мѣсту все-таки преобладаетъ — главнымъ образомъ оно идетъ тамъ, гдѣ съ карбониломъ связанъ меньшій углеводородный радикалъ. Слѣдовательно окисленіе кетоновъ является средствомъ для опредѣленія мѣстонахожденія карбонильной группы.

Кетоны отличаются отъ альдегидовъ по своему отношенію къ аммiаку, что точно изучено относительно перваго члена этого ряда, ацетона. Кетоны образуютъ съ амміакомъ сложныя соединенія кетонамины, выдѣляя при этомъ частицу воды: діацетонаминъ $C_6H_{13}NO$ получается изъ $2C_3H_6O + NH_3 - H_2O$), тріацетонаминъ $C_9H_{17}NO$ (получается изъ $3C_3H_6O + NH_3 - 2H_2O$) и т. д.

Кетоны не полимеризуются, зато легко конденсируются.

Ацетонъ, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

120. Обыкновенно ацетонъ получается изъ сырого древеснаго спирта (**46**) или сухой перегонкой уксуснокислаго кальція. Это—безцвѣтная жидкость съ своеобразнымъ запахомъ; точка кипѣнія 56,3°, плавленія —93,9°; удѣльный вѣсъ при 0°=0,812. Ацетонъ—прекрасный растворитель многихъ органическихъ соединеній и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. При возстановленіи его получается изопропиловый спиртъ. Оксимъ его твердъ и кристалличенъ; плавится при 69°.

Важное въ терапіи средство, сульфоналъ, примѣняемый какъ снотворное, приготовляется изъ ацетона слѣдующимъ образомъ: ацетонъ въ присутствіи соляной кислоты соединяется съ этилмеркаптаномъ, выдѣляя воду:

$$(CH_3)_2CO + 2HSC_2H_5 = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

диэтилдиметилмеркаптолъ.

При окисленіи марганцовистокислымъ каліемъ два атома сѣры этого соединенія даютъ двѣ группы SO_2; слѣдовательно, получается:

$$(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2,$$

ацетондіэтилсульфонъ (діэтилсульфонъ-диметилметанъ), или сульфоналъ. Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ и плохо растворимъ въ холодной водѣ. Точка плавленія 126°.

Тіоальдегиды и тіокетоны.

121. Подъ этими названіями понимаютъ алдегиды и кетоны, кислородъ которыхъ замѣщенъ сѣрой. Тіоацетальдегидъ не извѣстенъ, а извѣстно лишь его полимерная форма, тритіоацетальдегидъ $C_6H_{12}S_3$; его получаютъ, пропуская въ альдегидъ сѣроводородъ въ присутствіи соляной кислоты. При окисленіи его получается трисульфонъ (**67**), при чемъ каждый атомъ S превращается въ SO_2.

Ацетонъ, вовсе не обладающій склонностью къ полимеризаціи, пріобрѣтаетъ ее въ очень большой степени при замѣщеніи своего кислорода сѣрою, что происходить совершенно аналогичнымъ альдегиду путемъ. Получается тритіоацетонъ $C_9H_{18}S_3$.

Ненасыщенные (непредѣльные) углеводороды.

I. Этиленовые углеводороды или олефины C_nH_{2n}.

Способы образованія.

122. Этиленовые углеводороды получаются: 1) при сухой перегонкѣ многихъ сложныхъ углеродистыхъ соединеній. Этимъ объясняется присутствіе ихъ въ свѣтильномъ газѣ (4—5%).

2) Отщепленіемъ воды отъ спиртовъ $C_nH_{2n+2}O$:

$$C_5H_{11}OH = C_5H_{10} + H_2O.$$

Этого можно достигнуть иногда простымъ нагрѣваніемъ (третичные спирты), но по большей части нагрѣваніемъ съ водоотнимающими веще-

ствами, напр., крѣпкой сѣрной кислотой, безводнымъ хлористымъ цинкомъ и т. д. Вторичные и третичные спирты теряютъ воду легче первичныхъ.

3) Отнятіемъ хлористаго водорода отъ галоидопроизводныхъ предѣльныхъ углеводородовъ, особенно отъ іодистыхъ. Это производится нагрѣваніемъ галоидопроизводныхъ съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали:

$$C_nH_{2n+1}J + KOC_2H_5 = C_nH_{2n} + KJ + C_2H_5OH.$$

Вмѣстѣ съ тѣмъ при этомъ получаются и эфиры (**62**):

$$C_nH_{2n+1}J + KOC_2H_5 = C_nH_{2n+1} \cdot OC_2H_5 + KJ.$$

Изъ этихъ двухъ реакцій преобладающее значеніе имѣетъ первая реакція, если берется іодистое производное; особенно легко ненасыщенные углеводороды получаются изъ вторичныхъ и третичныхъ іодопроизводныхъ.

Обзоръ этиленныхъ углеводородовъ.

Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.	Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.
Этиленъ	C_2H_4	-103°	Гептиленъ	C_7H_{14}	99°
Пропиленъ	C_3H_6	—	Октиленъ	C_8H_{16}	124
n-Бутиленъ	C_4H_8	-5	Нониленъ	C_9H_{18}	153
n-Амиленъ	C_5H_{10}	$+35$	Дециленъ	$C_{10}H_{20}$	172
Гексиленъ	C_6H_{12}	68	Ундециленъ	$C_{11}H_{22}$	195

Какъ видно отсюда, названія членовъ этого ряда получаются изъ названій соотвѣтствующихъ насыщенныхъ (предѣльныхъ) углеводородовъ замѣною окончанія „анъ“ на „иленъ“. Углеводороды этого ряда носятъ общее названіе олефиновъ или этиленовыхъ углеводородовъ.

Для указанія мѣстонахожденія двойной связи этиленовые углеводороды часто обозначаются какъ замѣщенные этилены, напримѣръ: $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ называется симметричнымъ диметилэтиленомъ, а $(CH_3)_2 \cdot C : CH_2$ — асиметричнымъ диметилэтиленомъ

Свойства олефиновъ.

123. При первомъ взглядѣ на вышеприведенную таблицу видно, что низшіе члены этого гомологическаго ряда—газы; они мало растворимы въ водѣ. Средніе члены жидки и высшіе—твердыя тѣла. Они не растворяются въ водѣ, но растворяются въ спиртѣ и эфирѣ. Удѣльный вѣсъ (при точкѣ плавленія) у низшихъ членовъ 0,63 и возрастаетъ съ увеличеніемъ числа углеродныхъ атомовъ почти до 0,79.

Изъ химическихъ свойствъ на первый планъ выступаетъ ихъ способность къ реакціямъ присоединенія; поэтому олефины и называются ненасыщенными углеводородами.

Среди тѣлъ, легко присоединяющихся къ олефинамъ (какъ и вообще къ веществамъ съ двойной связью), первое мѣсто занимаютъ галоиды, въ особенности бромъ. Это присоединеніе брома служитъ реактивомъ на двойную связь. Именно, если вещество, содержащее двойную связь, взболтать съ бромной водой, то послѣдняя обезцвѣчивается. Другой способъ испытанія на двойную связь, найденный Байеромъ, состоитъ во взбалтываньи испытуемаго вещества съ марганцовистокислымъ каліемъ и углекислымъ натріемъ. При наличности въ испытуемомъ веществѣ многократной связи фіолетовое окрашиванье очень быстро исчезаетъ и выдѣляется краснобурый осадокъ гидрата перекиси марганца. Для тѣлъ вродѣ альдегидовъ, которые и при отсутствіи двойной связи даютъ эту реакцію, она конечно не можетъ примѣняться съ указанной цѣлью; поэтому она примѣняется только къ тѣламъ, не принадлежащимъ къ указанному разряду тѣлъ, напримѣръ, непредѣльнымъ кислотамъ, углеводородамъ и т. д.

Изъ галоидоводородныхъ кислотъ особенно легко присоединяется іодистоводородная; при этомъ получаются галоидопроизводныя предѣльныхъ углеводородовъ.

Крѣпкая сѣрная кислота (иногда приходится примѣнять дымящуюся) присоединяется съ образованіемъ эфировъ сѣрной кислоты. Замѣчено, что какъ при этомъ присоединеніи, такъ и при присоединеніи галоидоводородовъ кислотный остатокъ присоединяется къ тому атому углерода съ двойной связью, который соединенъ съ меньшимъ числомъ атомовъ водорода. Такъ, напримѣръ, при обработкѣ сѣрной кислотой или іодоводородомъ изобутилена $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C{:}CH_2$ получается:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}}-CH_3 \quad \text{или} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle \underset{\displaystyle J}{\underset{|}{C}}-CH_3.$$

Это явленіе можно формулироватъ и такъ: при присоединеніи замѣчается тенденція къ увеличенію числа метильныхъ группъ въ частицѣ.

Кромѣ того можетъ присоединяться хлорноватистая кислота, Cl·OH, при чемъ образуются галоидгидрины двуатомныхъ спиртовъ:

$$CH = CH_2 + ClOH = CH_2Cl{\cdot}CH_2OH.$$

124. Олефины могутъ присоединять самихъ себя, т. е. можетъ происходить конденсація ихъ. Эта реакція происходитъ, напримѣръ, у бутилена и амилена при дѣйствіи достаточно разведенной сѣрной кислоты (этиленъ не конденсируется). Эту конденсацію можно представлять себѣ

въ слѣдующемъ видѣ: сначала происходитъ простое присоединеніе сѣрной кислоты, а затѣмъ образовавшійся эфиръ сѣрной кислоты дѣйствуетъ на вторую частицу олефина:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!:\!CH_2 \text{ даетъ } (CH_3)_2C{-}CH_3$$

$$\boxed{OSO_3H + H}HC\!:\!C(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2\text{-}C{-}CH_3$$

$$HC{=}C(CH_3)_2.$$

Простѣйшій членъ этого ряда, метиленъ CH_2, до сихъ поръ не удалось выдѣлить въ свободномъ состояніи. Между прочимъ были сдѣланы попытки получить его изъ хлористаго метила отщепленіемъ HCl. Но при этомъ вмѣсто метилена получался этиленъ, т. е. двѣ группы CH_2 соединялись въ одну молекулу.

Этиленъ.

125. Этотъ газъ получается обыкновенно нагрѣваніемъ смѣси этиловаго спирта съ сѣрной кислотой. Сначала получается этилосѣрная кислота (**60**), которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи расщепляется на этиленъ и сѣрную кислоту:

$$C_2H_5SO_4H = C_2H_4 + H_2SO_4.$$

Тогда какъ при образованіи эфира температурѣ не даютъ подыматься выше 140^0 и послѣдовательно приливаютъ новыя порціи спирта, здѣсь температуру повышаютъ безъ введенія новыхъ порцій алкоголя. Болѣе высокое нагрѣваніе отчасти производитъ обугливанье, въ результатѣ чего происходитъ выдѣленіе SO_2 и CO_2, отъ которыхъ этиленъ отмывается слабымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Болѣе чистый продуктъ получаютъ, заставляя этиловый спиртъ капать на фосфорную кислоту, нагрѣтую до 200^0 и повышая затѣмъ температуру до 220^0. Можно также получить этиленъ при дѣйствіи на бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$ цинкомъ, покрытымъ слоемъ мѣди, который легко отнимаетъ два атома брома. Этиленъ обладаетъ особеннымъ, слегка сладковатымъ запахомъ и горитъ свѣтящимся пламенемъ. При пропусканіи черезъ бромъ онъ легко образуетъ бромистый этиленъ. Въ водѣ и спиртѣ растворимъ мало, легко соединяется при 170^0 съ сѣрной кислотой, образуя этилосѣрную кислоту.

Замѣчательно наблюденіе Сабатье, что смѣсь водорода и этилена при пропусканіи надъ порошкомъ никкеля при 300^0 цѣликомъ превращается въ этанъ.

Амилены.

126. Смѣсь различныхъ изомерныхъ амиленовъ, содержащая обыкновенно и пентанъ, технически получается нагрѣваніемъ сивушнаго масла (**47**) съ хлористымъ цинкомъ.

Изомерные амилены отдѣляются другъ отъ друга двумя способами, примѣнимыми и при другихъ случаяхъ изомеріи. Одинъ изъ нихъ основанъ на томъ, что нѣкоторые изомеры при низкой температурѣ растворяются въ смѣси равныхъ объемовъ воды и концентрированной сѣрной кислоты, образуя амилосѣрную кислоту, а другіе нѣтъ. Но при такой обработкѣ часть амиленовъ переходитъ въ продукты конденсаціи (діамиленъ, тріамиленъ). Другой способъ основывается на томъ, что различные изомеры съ различной быстротой присоединяютъ іодистый водородъ.

О природѣ двойной связи углерода.

127. Выше мы допускали, что въ олефинахъ существуетъ двойная связь углеродныхъ атомовъ. Но это чисто произвольное допущеніе. Относительно связи углеродныхъ атомовъ въ непредѣльныхъ углеводородахъ можно исходить изъ различныхъ допущеній, изъ которыхъ приходится сдѣлать выборъ:

Возможны слѣдующія объясненія:

1. Допущеніе, что существуютъ двух- или трехвалентные углеродные атомы; напримѣръ, въ соединеніи C_3H_6:

$$CH_3—\overset{II}{C}—CH_3 \quad \text{или} \quad \overset{III}{CH_2}\cdot\overset{III}{CH}\cdot CH_3.$$

2. Допущеніе свободныхъ единицъ сродства, причемъ и тутъ можно различать два случая:

a) Нѣсколько свободныхъ единицъ сродства у одного и того же атома углерода, напримѣръ у C_3H_6:

$$CH_3\cdot \underset{/\ \backslash}{C} \cdot CH_3.$$

b) Свободныя единицы сродства у различныхъ углеродныхъ атомовъ:

$$\underset{|}{CH_2}\cdot \underset{|}{CH}\cdot CH_3$$

3. Двойная связь между атомами углерода:

$$CH_3\cdot CH{=}CH_2.$$

4. Кольцеобразная связь:

$$\begin{array}{c} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{array}.$$

Какъ мы видѣли, всѣ ненасыщенныя соединенія обладаютъ свойствомъ легко переходить въ насыщенныя соединенія, присоединяя атомы или группы атомовъ. Если изслѣдовать, какіе продукты присоединенія при этомъ образуются и какимъ образомъ получаются ненасыщенныя соединенія при отщепленіи отъ насыщенныхъ углеводородовъ галоидоводорода, то мы будемъ въ состояніи сдѣлать выборъ изъ приведенныхъ четырехъ предположеній.

При этомъ мы должны замѣтить, что для результата присоединенія совершенно безразлично, примемъ ли мы углеродный атомъ двувалентнымъ или допустимъ существованіе у него двухъ свободныхъ единицъ сродства. Все равно, напримѣръ, примемъ ли мы строеніе пропилена $CH_3\cdot\overset{II}{C}\cdot CH_3$ или $CH_3\cdot\underset{\wedge}{C}\cdot CH_3$; въ обоихъ случаяхъ при присоединеніи брома получается то же самое вещество $CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_3$. Точно такъ же допущеніе трехвалентнаго углероднаго атома ведетъ къ тому же продукту присоединенія, что и допущеніе свободныхъ единицъ сродства у различныхъ атомовъ углерода. $\overset{III}{C}H_2—\overset{III}{C}H_2$ съ двумя трехвалентными атомами углерода и $\underset{|}{C}H_2—\underset{|}{C}H_2$ съ свободными единицами сродства оба даютъ при присоединеніи брома $CH_2Br—CH_2Br$. Поэтому при обсужденіи возможныхъ случаевъ 1-й и 2-й совпадаютъ.

Затѣмъ легко показать, что въ ненасыщенныхъ соединеніяхъ присоединеніе происходитъ не у одного только углероднаго атома. Если бы это было такъ, то продуктъ присоединенія этилена, хлористый этиленъ $C_2H_4Cl_2$, долженъ былъ бы имѣть структурную формулу $CH_3—CHCl_2$, и самому этилену нужно было бы приписать формулу $CH_3—CH$.

Вмѣстѣ съ тѣмъ хлористый этиленъ былъ бы тождественъ съ продуктомъ дѣйствія PCl_5 на альдегидъ $CH_3\cdot CHO$, такъ какъ замѣщеніемъ въ послѣднемъ атома кислорода двумя атомами хлора мы получаемъ соединеніе $CH_3—CHCl_2$. Но продуктъ присоединенія хлора къ этилену (хлористый этиленъ) отличается отъ полученнаго изъ альдегида соединенія $C_2H_4Cl_2$ (хлористый этилиденъ). Точно такъ же хлористый пропиленъ $C_3H_6Cl_2$, получаемый присоединеніемъ хлора къ пропилену, отличается отъ продукта дѣйствія PCl_5 на ацетонъ $CH_3CCl_2\cdot CH_3$ (хлорацетолъ) и пропіоновый альдегидъ $CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl_2$ (хлористый пропилиденъ). Слѣдовательно, для этилена не подходятъ ни формула $CH_3\cdot\underset{\wedge}{C}H$, ни $CH_3\cdot\overset{II}{C}H$, а для пропилена непригодна ни одна изъ че-

тырехъ формулъ: $CH_3{\cdot}\underset{\wedge}{C}{\cdot}CH_3$; $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{\wedge}{CH}$; $CH_3{\cdot}\overset{II}{C}{\cdot}CH_3$; $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{II}{C}H$.

Слѣдующій шагъ въ пониманіи структуры ненасыщенныхъ соединеній мы сдѣлаемъ при разсмотрѣніи слѣдующихъ фактовъ.

Изъ нормальнаго іодистаго пропила $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2J$ отщепленіемъ іодоводорода можно получить пропиленъ. Но то же самое соединеніе получается и при отщепленіи іодистаго водорода отъ іодистаго изопропила $CH_3{\cdot}CHJ{\cdot}CH_3$. Отсюда слѣдуетъ, что пропиленъ не можетъ имѣть формулы строенія ни $\underset{|}{CH_2}{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{|}{CH_2}$, ни $\begin{array}{c}CH\\ \diagup\;\;\diagdown\\ CH_2-CH_2\end{array}$, но для него остаются возможными только три слѣдующія: $CH_3{\cdot}\underset{|}{CH}{\cdot}\underset{|}{CH_2}$; $CH_3{\cdot}\overset{III}{CH}{\cdot}\overset{III}{CH_2}$ или $CH_3{\cdot}CH{=}CH_2$.

Точно такъ же и изобутиленъ C_4H_8 получается при отщепленіи іодистаго водорода какъ отъ іодистаго изобутила $(CH_3)_2C|\overline{H}\,\underline{CH_2}|\overline{J}$, также и отъ іодистаго триметилкарбинола $(CH_3)_2C|\overline{J}\,\underline{CH_2}|\overline{H}|$. Отсюда слѣдуетъ, что изобутиленъ можетъ быть выраженъ только одною изъ слѣдующихъ формулъ: $(CH_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2}$; $(CH_3)_2\overset{III}{C}-\overset{III}{CH_2}$ или $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

Изъ обоихъ этихъ примѣровъ видно, что при отщепленіи галоидоводорода отъ галоидопроизводнаго насыщеннаго углеводорода галоидъ и водородъ могутъ быть отняты отъ двухъ углеродныхъ атомовъ, связанныхъ непосредственно другъ съ другомъ.

Слѣдующіе примѣры пояснятъ ближе это общее правило:

Допустимъ, что отъ іодистаго пентила $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH{\cdot}CH_2J$ отнятъ іодистый водородъ; на основаніи вышеприведеннаго правила получающійся при этомъ амиленъ C_5H_{10} имѣетъ строеніе $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2}$. Оно и на самомъ дѣлѣ такъ, ибо, если къ этому амилену снова присоединить HJ, то получится уже не іодистый пентилъ, изъ котораго мы исходили, но іодопроизводное $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CJ{\cdot}CH_3$, что можно доказать, замѣщая J гидроксиломъ OH и сравнивая полученный третичный алкоголь съ имѣющимъ такую же формулу третичнымъ алкоголемъ, который можетъ быть въ свою очередь полученъ синтезомъ, указаннымъ въ п. **111**.

То же самое имѣло мѣсто и для другого іодистаго пентила $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$; отнятіе HJ даетъ C_5H_{10}; присоединеніе HJ къ этому продукту даетъ іодистый пентилъ $(CH_3)CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$, строеніе котораго можетъ быть доказано превращеніемъ въ алкоголь, который, судя по его окисленію въ кетонъ, долженъ быть вторичнымъ алкоголемъ.

Затѣмъ изслѣдованіями Бутлерова доказано, что отщепленія галоидоводорода не происходитъ, если галоидъ и водородъ не могутъ отдѣлиться отъ двухъ непосредственно связанныхъ между собою атомомъ углерода. Онъ исходилъ при этомъ изъ изобутилена $(CH_3)_2 \cdot C:CH_2$, къ которому были присоединены два атома брома: $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2Br$. Когда онъ отъ этого дибромистаго соединенія отнялъ HBr, то получился $(CH_3)_2C:CHBr$; структура этого соединенія ясна по его реакціи окисленія, при чемъ получается ацетонъ:

$$(CH_3)_2 \cdot C:CHBr \rightarrow (CH_3)_2:CO.$$

Отъ этого бромистаго бутилена $(CH_3)_2\text{-}C:CHBr$ никакъ не удалось отнять еще разъ HBr. И въ самомъ дѣлѣ это соединеніе не имѣетъ водорода у атома углерода, сосѣдняго съ тѣмъ углеродомъ, гдѣ присоединенъ Br.

128. Изъ всего вышесказаннаго мы можемъ вывести заключеніе, что для ненасыщенныхъ углеродныхъ цѣпей возможны только три формулы строенія: 1) двѣ свободныхъ единицы сродства у двухъ непосредственно связанныхъ между собою углеродныхъ атомовъ: $R—\underset{|}{C}H—\underset{|}{C}H—R'$; 2) трехвалентные углеродные атомы, непосредственно связанные между собою: $R\text{-}\overset{III}{C}H—\overset{III}{C}H\text{-}R'$; 3) двойная связь между двумя углеродными атомами: $R—CH{=}CH—R'$.

По слѣдующимъ причинамъ двойной связи должно быть отдано преимущество. При допущеніи существованія трехвалентныхъ атомовъ углерода и атомовъ углерода съ свободными единицами сродства прежде всего является страннымъ, что эти атомы могутъ быть связаны не иначе, какъ непосредственно другъ съ другомъ, такъ какъ трудно понять, почему свободныя единицы сродства не могутъ существовать у углеродныхъ атомовъ, стоящихъ далеко другъ отъ друга; также непонятно, почему должны стоять рядомъ трехвалентные углеродные атомы. Во-вторыхъ, опытъ показываетъ, что нѣтъ ненасыщенныхъ соединеній, въ которыхъ можно было бы допустить нечетное число свободныхъ связей или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ. За насыщенными углеводородами C_nH_{2n+2} по содержанію водорода слѣдуютъ C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и т. д. Углеводородовъ C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1} и т. д., въ которыхъ можно было бы допустить существованіе одного или трехъ свободныхъ единицъ сродства или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ—не существуетъ; попытки выдѣлить метилъ CH_3 или этилъ C_2H_5 и т. д. были совершенно неудачны. И здѣсь нельзя не видѣть основаній, говорящихъ противъ допущенія свободныхъ единицъ сродства или трехвалентныхъ углеродныхъ атомовъ. При допущеніи двой-

ной связи оба факта получаютъ совершенно естественное объясненіе, такъ какъ тогда отщепленіе галоидоводорода должно происходить у сосѣднихъ атомовъ углерода, непосредственно связанныхъ между собою; и конечно тогда исключаются соединенія типа C_nH_{2n+1}. Слѣдовательно, изъ всевозможныхъ допущеній, сдѣланныхъ въ п. **127**, только допущеніе двойной связи даетъ возможность учесть наблюдаемые факты. Поэтому нужно принять двойную связь.

Разъ мы отказались допустить существованіе свободныхъ единицъ сродства въ углеродныхъ цѣпяхъ, совершенно аналогично мы должны заключить, что и у другихъ многократно связанныхъ атомовъ (азотъ въ нитрилахъ, кислородъ въ альдегидахъ и кетонахъ) также не можетъ быть допущено существованіе свободныхъ связей.

129. Допущеніе многократныхъ связей наталкивается на одно затрудненіе въ видѣ способности къ реакціямъ присоединенія, общей для всѣхъ этихъ тѣлъ. Уже много разъ указывалось на то, что связи между атомами углерода трудно разрываются (**40**); здѣсь же мы видимъ, что двойная углеродная связь легко уничтожается при присоединеніи и переходитъ въ простую. Но еще удивительнѣе открытіе, что при окисленіи тѣла, имѣющаго двойную связь, углеродная цѣпь разрывается какъ разъ на мѣстѣ этой связи. Что касается послѣдняго пункта, то ему найдено удовлетворительное объясненіе. Именно, во многихъ случаяхъ удалось доказать, что при окисленіи тѣлъ съ двойной углеродной связью распаденіе углеродной цѣпи на мѣстѣ двойной связи происходитъ не прямо, а сначала образуется продуктъ присоединенія, при чемъ получаются двѣ группы OH:

$$\text{изъ}\quad \begin{matrix} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH \end{matrix} \quad \text{получается} \quad \begin{matrix} \diagdown CHOH \\ | \\ \diagup CHOH \end{matrix} .$$

Этотъ промежуточный продуктъ во многихъ случаяхъ удалось выдѣлить.

Если только окисленіе—по данному въ п. **49** общему правилу—дѣйствуетъ дальше на томъ же мѣстѣ, гдѣ оно уже началось, то распаденіе углеродной цѣпи должно произойти по мѣсту двойной связи. Слѣдовательно, нужно найти еще только объясненіе легкости реакцій присоединенія. Для объясненія этого нужно исходить изъ извѣстныхъ представленій о томъ, какъ осуществляется связь двухъ атомовъ.

Единицу сродства нужно разсматривать какъ притяженіе, оказываемое однимъ атомомъ на другой. Если атомъ имѣетъ болѣе одной единицы сродства, то приходится допустить, что притяженія, оказываемыя имъ по различнымъ направленіямъ, концентрируются на опредѣленныхъ точкахъ его поверхности, приблизительно такъ же, какъ притяженіе, оказыва-

емое магнитомъ, концентрируется на его обоихъ полюсахъ. Если атомъ углерода четырехвалентенъ, то на его поверхности должны существовать четыре такихъ точки, „полюса“, лежащія по угламъ правильнаго тетраэрда (**53**). При простой связи два полюса различныхъ углеродныхъ атомовъ вслѣдствіе обоюднаго притяженія должны стремиться стать возможно ближе другъ къ другу.

Байеръ допускаетъ, что единицы сродства—полюсы—способны передвигаться по поверхности углероднаго атома. Вслѣдствіе этого передвиженія получается нѣкоторое „напряженіе“, стремящееся привести единицы сродства въ ихъ первоначальное положеніе. Если, напримѣръ, простая связь между двумя атомами углерода переходитъ въ двойную, то направленія единицъ сродства должны испытать сильное перемѣщеніе:

—C————C— —C————C— .
↘ ↗ ↖ ↙ — —

Получающееся при этомъ напряженіе обусловливаетъ непрочность двойной связи. Дальше будетъ показано, что при помощи *„теоріи напряженія“* Байера можно объяснить многія важныя явленія.

Вышеприведенные выводы показываютъ, что двойная связь понимается просто какъ удвоенная простая, что ближе всего выражается названіемъ „двойная связь“.

II. Полиметиленовыя соединенія C_nH_{2n}.

(Циклическіе параффины).

130. Существуетъ рядъ углеводородовъ, изомерныхъ съ олефинами C_nH_{2n}, отличающихся отъ послѣднихъ только тѣмъ, что они не обладаютъ (или по крайней мѣрѣ въ очень слабой степени) способностью къ реакціямъ присоединенія. По большей части это очень устойчивыя соединенія; пентаметиленъ C_5H_{10}, напримѣръ, походитъ по своимъ свойствамъ на *n*-пентанъ C_5H_{12}; реакціи ихъ полученія мы изучимъ позднѣе (**270—272**); онѣ вынуждаютъ допустить въ этихъ соединеніяхъ кольцеобразно замкнутую цѣпь углеродныхъ атомовъ.

III. Углеводороды C_nH_{2n-2}.

131. Для этихъ соединеній, содержащихъ водорода на четыре атома меньше, чѣмъ параффины, возможны различныя структурныя формулы. Прежде всего углеводороды могутъ имѣть эмпирическую формулу C_nH_{2n-2} тогда, когда въ ихъ частицѣ существуютъ двѣ двойныхъ связи, напр.:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2.$$

Затѣмъ тѣла съ такъ называемой тройной связью имѣютъ тотъ же эмпирическій составъ, напримѣръ:

$$CH_3 \cdot C \equiv CH.$$

Причины, на основаніи которыхъ принимаютъ тройную связь вмѣсто свободныхъ единицъ сродства,—тѣ же самыя, что были уже приведены въ п. **128** противъ существованія свободныхъ единицъ сродства у олефиновъ.

А. Углеводороды съ тройной связью.

Номенклатура.

132. Первый членъ C_2H_2 называется ацетиленомъ, второй C_3H_4—аллиленомъ; высшіе члены обозначаются по большей части какъ замѣщенные ацетилены, напримѣръ: этилацетиленъ C_4H_6, бутилацетиленъ C_6H_{10} и т. д.

Образованіе.

1. При сухой перегонкѣ сложныхъ соединеній; отсюда существованіе ацетилена въ свѣтильномъ газѣ.

2. Потерей двухъ частицъ галоидоводородовъ изъ соединеній $C_nH_{2n}X_2$ (X—галоидъ), получаемыхъ присоединеніемъ галоидовъ къ олефинамъ:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br - 2HBr = CH \equiv CH.$$

Легче всего эта реакція идетъ при нагрѣваніи съ спиртовымъ кали.

Присоединеніе галоида и послѣдующее отщепленіе галоидоводорода представляетъ собою общій способъ полученія ненасыщенныхъ соединеній. Допустимъ, что исходный матеріалъ C_nH_{2n+2}. Дѣйствіемъ брома отсюда получается $C_nH_{2n+1}Br$. Нагрѣваніе со спиртовымъ кали даетъ C_nH_{2n}; присоединеніе брома—$C_nH_{2n}Br_2$ и отщепленіе 2HBr даетъ C_nH_{2n-2}. Къ этому соединенію снова можно присоединить бромъ и т. д.

3. Отнятіемъ 2HCl изъ соединеній $C_nH_{2n}Cl_2$, получаемыхъ дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды и кетоны:

$$CH_3 \cdot CHCl_2 - 2HCl = CH \equiv CH,$$

$$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 - 2HCl = CH_3 \cdot C \equiv CH.$$

Въ послѣднемъ случаѣ можно было бы ожидать, какъ въ приведенномъ въ № 2 способѣ, что отщепленіе галоидоводорода можетъ протекать и иначе, именно такъ, что получатся двойныя связи, напримѣръ:

$$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 - 2HCl = CH_2 = C = CH_2$$

или

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3 - 2HBr = CH_2 = CH \cdot CH = CH_2.$$

Но опытъ показалъ, что этого не бываетъ. Рѣшить, какая формула подходитъ къ полученнымъ соединеніямъ, можно только на основаніи изученія ихъ бромистыхъ продуктовъ присоединенія, а также при изученіи характерныхъ реакцій соединеній, содержащихъ въ себѣ группу $\equiv CH$ (см. ниже).

Нѣкоторые изъ углеводородовъ, получаемыхъ по вышеуказанному способу, проявляютъ очень своеобразное отношеніе къ амміачнымъ растворамъ полухлористой мѣди или серебра, по которому они легко и рѣзко могутъ распознаваться. Если пропустить ацетиленный газъ въ такіе растворы, то выдѣляются очень объемистыя массы, нерастворимыя въ амміачныхъ растворахъ и въ водѣ. При этомъ путемъ замѣны водорода получаются металлоорганическія взрывчатыя соединенія. Соединенія мѣди желтыя или красныя, серебра—бѣлыя. Какъ и самъ ацетиленъ, такія же соединенія съ металлами всегда даютъ тѣ изъ высшихъ гомологовъ, которые получены изъ тѣхъ двугалоидопроизводныхъ, которыя получаются въ свою очередь изъ альдегидовъ. Въ нихъ, по способу ихъ образованія, существуетъ группа$\equiv$CH:

$$C_nH_{2n+1}CH_2\cdot CHO \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot CH_2CHCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot C\equiv CH.$$

Отсюда видно, что свойство давать металлическія соединенія связано съ группой$\equiv$CH; водородъ указанной группы способенъ замѣщаться металлами. Съ этимъ представленіемъ согласуется и то обстоятельство, что только изъ такихъ двугалоидопроизводныхъ, которыя получены изъ метилъ-кетоновъ замѣною O двумя атомами Cl, получаются углеводороды, способные давать металлическія соединенія:

$$C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot CCl_2\cdot CH_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot C\equiv CH.$$

Метилкетонъ — даетъ металл. соединенія.

Тогда какъ тѣ углеводороды, которые получены аналогичнымъ путемъ изъ другихъ кетоновъ, не даютъ соединеній съ металлами:

$$C_2H_5\cdot CO\cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_5\cdot CCl_2\cdot CH_2CH_3 \rightarrow C_2H_5\cdot C\equiv C\cdot CH_3.$$

не даетъ металлич. соединеній.

Изомерные углеводороды съ двумя двойными связями также металлическихъ соединеній не даютъ.

Разведенной соляной кислотой углеводороды легко могутъ быть выдѣлены изъ металлическихъ соединеній въ свободномъ состояніи. Тѣмъ самымъ мы получаемъ способъ получать углеводороды C_nH_{2n-2}, дающіе металлическія соединенія въ чистомъ состояніи, и изолировать ихъ изъ смѣси съ другими газами.

Углеводороды этого ряда могутъ присоединять четыре атома галоидовъ или двѣ частицы галоидоводородовъ. Подъ дѣйствіемъ ртутныхъ солей они присоединяютъ также частицу воды и даютъ альдегиды или кетоны, напр.: $CH\equiv CH + H_2O = CH_3\cdot CHO$

$$CH_3\cdot C\equiv CH + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

При этомъ сначала образуются сложныя ртутныя соединенія. Если, напримѣръ, пропускать аллиленъ C_3H_4 въ растворъ сулемы ($HgCl_2$), то

образуется осадокъ состава $3HgCl_2 3HgO \cdot 2C_3H_4$, который при разложеніи соляной кислотой даетъ ацетонъ.

Углеводороды этого ряда могутъ конденсироваться. Часто конденсируются три молекулы, напр., ацетиленъ C_2H_2 въ бензолъ C_6H_6, диметилацетиленъ C_4H_6 въ гексаметилбензолъ $C_{12}H_{18}$. У ацетилена конденсація вызывается нагрѣваніемъ, у его гомологовъ—сѣрной кислотой.

Замѣчательное измѣненіе углеводородовъ C_nH_{2n-2}, содержащихъ группу$\equiv$CH, происходитъ при нагрѣваніи ихъ съ алкогольнымъ кали въ запаяннныхъ трубкахъ до высокой температуры. При этомъ происходитъ передвиженіе тройной связи:

$$C_3H_7 \cdot C \vdots CH \quad \text{даетъ} \quad C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3.$$

Пропилацетиленъ Этилметилацетиленъ.

Вѣроятно это явленіе покоится на присоединеніи съ послѣдующимъ отщепленіемъ на другомъ мѣстѣ. Это передвиженіе въ разсматриваемомъ случаѣ доказывается тѣмъ, что пропилацетиленъ даетъ металлическія соединенія, а получаемое изъ него нагрѣваніемъ съ спиртовымъ кали тѣло—нѣтъ. Это полученное изъ него тѣло при окисленіи даетъ пропіоновую и уксусную кислоты. Тѣмъ самымъ опредѣляется положеніе тройной связи, потому что вслѣдствіе тѣхъ же причинъ, что и въ случаѣ съ двойной связью (**129**), углеродная цѣпь распадается при окисленіи по мѣсту многократной связи. Поэтому тѣлу должна быть приписана вышеприведенная формула этилметилацетилена.

Ацетиленъ, C_2H_2.

133. Ацетиленъ—безцвѣтный ядовитый газъ съ отвратительнымъ запахомъ, довольно хорошо растворимый въ водѣ, при 18^0 и 83 атмосферахъ давленія обращающійся въ жидкость. Онъ можетъ быть полученъ синтетически, если вольтову дугу, полученную между угольными электродами, помѣститъ въ атмосферу водорода. При этомъ получается нѣкоторое количество метана и слѣды этана. При помощи амміачнаго раствора мѣди могутъ быть обнаружены ничтожныя количества ацетилена въ смѣси другихъ газовъ; при этомъ образуется красный осадокъ ацетиленистой мѣди; этой реакціей можно доказать, что ацетиленъ получается при неполномъ сгораніи многихъ углеводородистыхъ соединеній какъ эфиръ, метанъ, спиртъ и т. д.; поэтому онъ находится и въ свѣтильномъ газѣ. Технически онъ получается разложеніемъ карбида кальція C_2Ca водою.

Самъ кальцій-карбидъ получается при сплавленіи негашеной извести (CaO) съ углемъ въ электрической печи. Получающійся при дѣйствіи угля на CaO кальцій соединяется при высокой температурѣ печи съ углемъ въ вышеназванное соединеніе. Въ чистомъ видѣ карбидъ кальція имѣетъ бѣлый цвѣтъ, но по большей части онъ загрязненъ примѣсями.

Ацетиленъ вслѣдствіе дешевизны и простоты его полученія примѣняется для освѣщенія, такъ какъ онъ (при вытеканіи изъ узкаго отверстія) горитъ бѣлымъ, яркосвѣтящимся, некоптящимъ пламенемъ, но обширное примѣненіе его какъ освѣтительнаго матеріала, представляетъ нѣкоторыя затрудненія. Онъ образуетъ съ мѣдью взрывчатую ацетиленистую мѣдь, почему мѣдь и не можетъ употребляться для аппаратовъ, предназначенныхъ для добыванія его; съ воздухомъ онъ образуетъ смѣсь, обладающую страшной взрывчатой силой, которая взрываетъ при соприкосновеніи съ огнемъ. Эти взрывы гораздо опаснѣе взрывовъ свѣтильнаго газа. Именно, ацетиленъ сильно эндотермическое соединеніе („Неорг. Хим". п. 97). Поэтому предѣлы взрыва смѣсей ацетилена съ воздухомъ лежатъ гораздо дальше другъ отъ друга, чѣмъ для свѣтильнаго газа. Смѣсь ацетилена съ воздухомъ можетъ взрывать, если она содержитъ отъ 3 до 82% ацетилена, тогда какъ эти предѣлы для свѣтильнаго газа лежатъ между 5 и 28%. Ацетиленъ примѣняется также для фабрикаціи сажи. Приготовленіе сжатаго и жидкаго ацетилена, вслѣдствіе опасности взрыва, запрещено.

Получаемый изъ карбида кальція ацетиленъ часто содержитъ немного сѣроводорода и фосфористаго водорода; отъ перваго ацетиленъ очищаютъ промываніемъ въ щелочи, отъ второго —промываніемъ въ подкисленномъ соляною кислотою растворѣ сулемы. Важно именно освобожденіе отъ PH_3, такъ какъ онъ обусловливаетъ самовозгораніе газа.

B. Углеводороды съ двумя двойными связями.

134. Теоретически важный углеводородъ этого ряда, изопренъ C_5H_8 получается сухой перегонкой каучука въ видѣ жидкости, кипящей при 37°. Вслѣдствіе соединенія двухъ или нѣсколькихъ молекулъ онъ легко переходитъ въ терпены $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ и т. д. Концентрированная соляная кислота превращаетъ изопренъ въ массу, очень похожую на каучукъ (можетъ быть даже тождественную съ нимъ). Структура изопрена $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH=CH_2$. Между прочимъ это видно изъ того что при присоединеніи 2HBr получается тотъ же самый дибромидъ, что и изъ диметилаллена: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=C=CH_2+2HBr$, именно: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2-CH_2Br$.

Въ свою очередь диметилалленъ получается слѣдующимъ образомъ: диметилэтилкарбинолъ $\underset{OH}{(CH_3)_2=C\cdot CH_2CH_3}$ или изопропилметилкарбинолъ: $(CH_3)_2:CH\text{-}CHOH\cdot CH_3$ (оба получаются по п. 111) превращаются въ іодистыя соединенія и отъ полученыхъ соединеній отнимается HJ. При этомъ получается триметилэтиленъ $(CH_3)_2:C=CH\cdot CH_3$, такъ какъ, судя по способу образованія, въ обоихъ іодистыхъ соединеніяхъ мы не можемъ допустить иного расположенія двойныхъ связей. Триметилэтиленъ присоединяетъ два атома брома, вслѣдствіе чего получаетcя $(CH_3)_2:CBr-CHBr\cdot CH_3$. При обработкѣ этого соединенія алкогольнымъ кали отнимаются 2HBr и образуется диметилалленъ: $(CH_3)_2:C=C=CH_2$. Этотъ способъ образованія конечно не исключаетъ другого расположенія двойныхъ связей. Но кромѣ сказаннаго структура диметилаллена доказывается еще слѣдующимъ: 1) при окисленіи онъ даетъ ацетонъ (присутствіе группы $(CH_3)_2C$), 2) при обработкѣ 50%-нымъ растворомъ сѣрной кислоты переходитъ въ метилизопропилкетонъ:

$$(CH_3)_2:C=C=CH_2+2H_2O=\underset{\text{промежуточный продуктъ (смотр. п. 155)}}{(CH_3)_2:CH\cdot C(OH)_2\cdot CH_3}\rightarrow(CH_3)_2:CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Если въ органическихъ соединеніяхъ заключается группа $\underset{1}{C}=\underset{2}{C}-\underset{3}{C}=\underset{4}{C}$ (сопряженная система Тиле), то они проявляютъ своеобразное отношеніе при присоединеніи двухъ одновалентныхъ атомовъ. Именно атомы эти присоединяются къ 1 и 4 атомамъ углерода, а между 2 и 3 образуется двойная связь:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+Br_2=CH_2Br\cdot CH=CH\cdot CH_2Br.$$

Ненасыщенныя предѣльныя галоидныя соединенія.

135. Такъ какъ насыщенные углеводороды представляютъ собою чрезвычайно индифферентныя вещества, то свойства органическихъ соединеній,—которыя вообще можно разсматривать какъ продукты замѣщенія насыщенныхъ углеводородовъ, — опредѣляются атомами или атомными группами, которыя введены въ молекулу на мѣсто водорода.

До сихъ поръ мы разсматривали только такія соединенія, характерныя особенности которыхъ обусловливались присутствіемъ въ частицѣ одной единственной особой группы атомовъ. Такими группами были гидроксилъ, карбоксилъ, многократно связанные углеродные атомы и т. д. Вообще можно сказать, чти эти характерныя группы при одновременномъ существованіи въ молекулѣ вліяютъ другъ на друга. Это можетъ происходить въ различной степени, какъ это видно изъ разсмотрѣнія различныхъ родовъ галоидныхъ соединеній.

Галоидныя соединенія $C_nH_{2n-1}X$ получаются присоединеніемъ галоидовъ къ углеводородамъ C_nH_{2n} и послѣдующимъ отщепленіемъ одной молекулы галоидоводорода, напр.:

$$CH_2=CH_2+Br_2=CH_2Br-CH_2Br;$$
$$CH_2Br-CH_2Br-HBr=CH_2=CHBr.$$

бромистый этиленъ — бромистый винилъ.

Затѣмъ отщепленіемъ одной молекулы галоидоводорода изъ соединеній, въ которыхъ два галоидныхъ атома связаны съ однимъ и тѣмъ же атомомъ углерода, напримѣръ:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl_2-HCl=CH_3\cdot CH{:}CHCl.$$

хлористый пропилиденъ изъ пропіоноваго альдегида — α-хлористый пропиленъ.

$$CH_3CCl_2\cdot CH_3-HCl=CH_2=CCl-CH_3.$$

хлористый ацетолъ — β-хлористый пропиленъ

Судя по способу образованія, у этихъ соединій атомъ галоида связывается съ дважды связаннымъ углероднымъ атомомъ. Эти соединенія, какъ и вообще соединенія подобнаго рода, очень сильно отклоняются по своимъ свойствамъ отъ такихъ соединеній, галоиды которыхъ связаны

съ углеродными атомами, имѣющими простую связь, т. е., другими словами, отъ галоидопроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ. Свойства этихъ послѣднихъ могутъ быть вообще выражены тѣмъ, что они способны къ реакціямъ двойного замѣщенія (двойного обмѣна). Атомъ галоида можетъ быть замѣщенъ гидроксиломъ, окси-группой, кислотнымъ остаткомъ, амидной группой и т. д.

Этой способностью къ реакціямъ двойного замѣщенія почти совершенно не обладаютъ тѣ соединенія, галоидный атомъ которыхъ находится у атома углерода съ двойной связью. Съ ѣдкими щелочами они не даютъ спирта, съ алкоголятами — эфира: вообще, если реакція идетъ, то всегда отщепляется галоидоводородъ и получаются углеводороды C_nH_{2n-2}.

Однако есть одно соединеніе, изомерное вышеназваннымъ α- и β-хлористымъ пропиленамъ, хлористый аллилъ, галоидъ котораго такъ же легко вступаетъ въ реакціи двойного замѣщенія, какъ и галоидъ насыщеннаго галоидопроизводнаго. Этотъ хлористый аллилъ получается дѣйствіемъ PCl_5 на соотвѣтствующій спиртъ, который можно приготовить даннымъ ниже способомъ (**157**). Такъ какъ этотъ спиртъ, присоединяя водородъ, даетъ *n*-пропиловый алкоголь, то его гидроксильная группа должна стоять у конечнаго атома углерода, какъ и галоидъ, занимающій ея мѣсто. Для галоидозамѣщенныхъ аллила остается поэтому только формула строенія:

$$CH_2 = CH \cdot CH_2X,$$

галоидный аллилъ

такъ какъ строеніе α- и β- хлористыхъ пропиленовъ дано (оно выводится изъ строенія альдегида и кетона).

Галоидъ связанъ въ этомъ соединеніи съ углеродомъ, имѣющимъ простую связь и, не смотря на то, что въ молекулѣ есть двойная связь, сохранилъ свою нормальную функцію.

Такъ какъ на основаніи предыдущаго функція галоиднаго атома въ ненасыщенномъ соединеніи можетъ быть совершенно различна, то на основаніи этого по способности или неспособности этого соединенія къ реакціямъ двойного замѣщенія можно заключать, присоединенъ ли галоидъ къ углеродному атому съ простой или съ двойной связью.

Изъ отдѣльныхъ членовъ нужно упомянуть слѣдующія:

Хлористый винилъ $CH_2 = CHCl$, газъ; бромистый винилъ $CH_2 = CHBr$, жидкость съ эфирнымъ запахомъ; оба легко полимеризуются. Хлористый, бромистый и іодистый аллилы, точки кипѣнія 46°, 70° и 103°. Эти тѣла часто примѣняются при синтезахъ для введенія ненасыщенныхъ группъ; они обладаютъ своеобразнымъ горчичнымъ запахомъ.

Затѣмъ заслуживаютъ вниманія соединенія пропаргила $CH{:}C\cdot CH_2X$, какъ галоидныя соединенія типа $C_nH_{2n-3}X$.

Структура этихъ соединеній указывается ихъ способностью къ образованію металлическихъ производныхъ (группа $\equiv CH$) и способностью ихъ галоида къ реакціямъ двойного замѣщенія; слѣдовательно, галоидъ присоединенъ къ углеродному атому съ простой связью. Они получаются дѣйствіемъ PCl_5 на пропаргиловый спиртъ (**138**). Все это — жидкости съ рѣзкимъ запахомъ

Соединеніе CHBr:C бромацетилиденъ (въ которомъ Нефъ предполагаетъ двухвалентный углеродъ) получается обработкой двубромистаго ацетилена CHBr = CHBr алкогольнымъ кали. Онъ представляетъ собою газъ, воспламеняющійся на воздухѣ. Въ спиртовомъ растворѣ фосфоресцируетъ вслѣдствіе медленнаго окисленія и обладаетъ запахомъ, напоминающимъ запахъ фосфора.

Непредѣльные спирты.

136. И здѣсь гидроксилъ можетъ быть связанъ съ углероднымъ атомомъ съ простой и двойной связью:

$$CH_2 = CH\cdot CH_2OH, \qquad CH_2 = CH\cdot OH.$$

Соединеній послѣдняго типа извѣстно очень мало. Въ большинствѣ случаевъ тамъ, гдѣ можно было ожидать ихъ образованіе, получаются изомеры. Если, напримѣръ, отъ гликоля $CH_2OH\cdot CH_2OH$ отнять воду, получится не $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$ виниловый спиртъ, а изомерный уксусный альдегидъ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown\!\!\diagdown O} \end{matrix}$.

Далѣе, если обработать β-бромистый пропиленъ $CH_3\cdot CBr{:}CH_2$ водою при нагрѣваніи, то образуется не β-оксипропиленъ $CH_3\cdot C(OH){:}CH_2$, а изомерный ацетонъ $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$. Вообще наблюдается, что въ тѣхъ случаяхъ, когда можно было бы ожидать группировку атомовъ $CH_2{:}C(OH)$— получается перегруппировка $CH_3\cdot CO$. Этотъ результатъ наблюденія извѣстенъ подъ названіемъ „правила Эрленмейера“. Слѣдовательно, тѣла, въ которыхъ гидроксилъ стоитъ у углероднаго атома съ двойной связью, неустойчивы, т. е. обладаютъ стремленіемъ переходить въ изомеры. Позже мы еще разсмотримъ нѣкоторыя соединенія, въ которыхъ группа атомовъ $CH_2{:}C(OH)$— устойчива.

Одно изъ производныхъ винила (т. е. тѣло, содержащее группу атомовъ $CH_2{=}CH-$), производящее сильное физіологическое дѣйствіе,—невринъ; оно получается при гніеніи мяса и другихъ ферментативныхъ процессахъ. Строеніе этого соединенія, какъ это видно изъ его синтеза, $(CH_3)_3\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{:}CH_2}{OH}}$. Именно, невринъ получается изъ триметиламина и бромистаго этилена, которые соединя-

ются въ бромэтилентриметиламмоній $(CH_3)_3 \cdot N <^{CH_2 \cdot CH_2Br}_{Br}$. При дѣйствіи на это соединеніе влажной окиси серебра происходитъ отщепленіе HBr изъ группы—$CH_2 \cdot CH_2Br$ и одновременно связанный съ азотомъ атомъ брома замѣщается гидроксиломъ, при чемъ получается тѣло вышеуказаннаго строенія, тождественное съ нервиномъ.

Аллиловый спиртъ, $CH_2 = CH \cdot CH_2OH$.

137. Извѣстно много непредѣльныхъ спиртовъ, гидроксилъ которыхъ стоитъ у углероднаго атома съ простой связью. Важнѣйшій изъ нихъ аллиловый спиртъ. Полученіе его см. п.**157**. Его строеніе можно вывести изъ хлористыхъ соединеній, получаемыхъ дѣйствіемъ PCl_5 на этотъ алкоголь (**135**); это строеніе можно опредѣлить также и по результатамъ его окисленія. Именно аллиловый спиртъ можно перевести въ альдегидъ акролеинъ, который при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ акриловую кислоту:

$$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_2{:}CH \cdot C^{H}_{O} \rightarrow CH_2{:}CH \cdot COOH.$$

Аллиловый спиртъ Акролеинъ Акриловая кислота.

Слѣдовательно, аллиловый алкоголь долженъ содержать характерную для первичныхъ спиртовъ группу—CH_2OH. Онъ жидкость, при—50^0 затвердѣваетъ,кипитъ при $96{,}5^0$, обладаетъ рѣзкимъ запахомъ и смѣшивается съ водою во всѣхъ отношеніяхъ. Его удѣльный вѣсъ достигаетъ 0,872 при 0^0. Онъ присоединяетъ галоиды и водородъ—въ послѣднемъ случаѣ получается пропиловый нормальный спиртъ.

Извѣстны еще многія соединенія, содержащія группу аллила $CH_2 : CH \cdot CH_2$— Упомянемъ здѣсь еще сѣрнистый аллилъ $(CH_2 : CH . CH_2)_2S$, представляющій собою главную составную часть чеснокова̀го масла. Синтетически онъ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ на іодистый аллилъ сѣрнистаго калія.

На примѣрѣ ненасыщенныхъ галоидопроизводныхъ и спиртовъ мы видѣли, что вліяніе двойной связи очень сильно, если она стоитъ въ непосредственной близости къ галоиду или гидроксилу и, напротивъ, гораздо менѣе, если этого нѣтъ. Вообще существуетъ правило, что двѣ группы въ одной молекулѣ сильнѣе всего вліяютъ на ея свойства тогда, когда онѣ находятся въ непосредственной близости другъ съ другомъ.

Пропаргиловый спиртъ.

138. Изъ спиртовъ съ тройной связью извѣстенъ пропаргиловый спиртъ, $CH \equiv C \cdot CH_2OH$. Получается онъ слѣдующимъ образомъ: трибромгидринъ $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (**153**) даетъ при обработкѣ ѣдкимъ кали $CH_2 : CBr \cdot CH_2Br$, изъ котораго дѣйствіемъ уксуснокислаго калія и послѣдующимъ обмыливаньемъ получаютъ $CH_2{=}CBr \cdot CH_2OH$, такъ какъ только конечный атомъ брома способенъ къ реакціямъ двойного замѣще-

нія (**135**). Если это соединеніе снова смѣшать съ ѣдкимъ кали, то еще разъ отщепляется HBr и получается пропаргиловый спиртъ. О его строеніи можно судить съ одной стороны по этому способу образованія, а съ другой—по его свойствамъ: именно, онъ образуетъ металлическія соединенія (группа $\equiv CH$) и можетъ въ то же время быть признанъ первичнымъ спиртомъ по его реакціи окисленія, при чемъ онъ даетъ кислоту съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода, пропіоловую кислоту:

$$CH \equiv C{\cdot}CO_2H.$$

Пропаргиловый спиртъ представляетъ собою жидкость съ непріятнымъ запахомъ, кипитъ при 114—115° и растворяется въ водѣ. Его металлическія соединенія взрывчаты. Удѣльный вѣсъ при 21°=0,963.

Одноосновныя непредѣльныя кислоты.

I Кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ (рядъ олеиновой кислоты).

139. Кислоты ряда олеиновой кислоты получаются изъ предѣльныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ тѣмъ же способомъ, какъ вообще ненасыщенныя соединенія изъ насыщенныхъ, т. е.:

1) Замѣщеніемъ водороднаго атома въ предѣльной углеводородной группѣ предѣльной кислоты галоидомъ и послѣдующимъ отщепленіемъ галоидоводорода.

2) Отнятіемъ воды отъ монооксикислотъ:

$$CH_3{\cdot}CHOH{\cdot}CH_2COOH - H_2O = CH_3{\cdot}CH{=}CH{\cdot}COOH$$

кротоновая кислота.

Изъ непредѣльныхъ соединеній онѣ получаются окисленіемъ непредѣльныхъ спиртовъ и альдегидовъ, а также дѣйствіемъ на непредѣльныя галоидныя соединенія (напримѣръ, іодистый аллилъ) ціанистымъ каліемъ и обмыливаніемъ полученнаго нитрила.

Номенклатура.

140. Большинство членовъ имѣютъ особенныя названія, произведенныя отъ названій тѣхъ веществъ, изъ которыхъ кислоты эти были впервые получены; нѣкоторые изъ среднихъ членовъ называются по числу содержащихся въ нихъ атомовъ углерода.

Первый членъ $C_3H_4O_2$ носитъ названіе акриловой кислоты; $C_4H_6O_2$—кротоновая кислота; $C_5H_8O_2$—ангеликовая и тиглиновая кислоты; $C_{11}H_{20}O_2$ — ундециленовая; $C_{18}H_{34}O_2$—олеиновая; $C_{22}H_{42}O_2$—эруковая.

Общія свойства.

141. Кислоты этого ряда, какъ и вообще вещества съ двойной связью, способны къ реакціямъ присоединенія. Это „болѣе сильныя“ кислоты,

чѣмъ соотвѣтствующіе члены насыщеннаго ряда. Постоянная *K* (**93**) для пропіоновой кислоты $C_3H_6O_2$—0,00134, для акриловой $C_3H_4O_2$—0,0056 для масляной — $C_4H_8O_2$ — 0,00149, для кротоновой $C_4H_6O_2$—0,00204 и т. д.

Болѣе легкая окисляемость этихъ кислотъ въ сравненіи съ предѣльными имѣетъ причиною двойную связь (**126**). При окисленіи молекула расщепляется и получаются двѣ предѣльныя кислоты; въ реакціи окисленія и здѣсь, слѣдовательно, мы имѣемъ средство для опредѣленія мѣста двойной связи. Расщепленіе молекулы съ образованіемъ предѣльныхъ жирныхъ кислотъ происходитъ и при сплавленіи съ ѣдкимъ кали на воздухѣ:

$$\begin{array}{r|l} C_nH_{2n+1}CH: & CH\cdot COOH \\ KO & H \\ KO & H \\ O & \end{array} = C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{array}{l} O\cdot H \\ OK \\ OK \end{array} + CH_3\cdot COOH.$$

Прежде пользовались этимъ средствомъ для опредѣленія мѣста двойной связи, предполагая, что расщепленіе кислоты происходитъ на прежнемъ мѣстѣ этой связи. Позднѣе узнали, что этого нѣтъ, что напротивъ гораздо чаще подъ дѣйствіемъ расплавленнаго кали и даже кипящаго натроваго раствора происходитъ передвиженіе двойной связи по направленію къ карбоксильной группѣ.

Вообще сплавленіе съ ѣдкимъ кали совершенно не можетъ служить способомъ для опредѣленія строенія.

Акриловая кислота, $CH_2=CH\cdot COOH$.

142. Эта кислота была получена изъ β-іодпропіоновой кислоты $CH_2J\cdot CH_2\cdot COOH$ отщепленіемъ HJ и окисленіемъ аллиловаго спирта (**137**). Она представляетъ собою жидкость съ рѣзкимъ запахомъ; точка кипѣнія 140°. Водородомъ in statu nascendi ее можно возстановить въ пропіоновую кислоту.

Кротоновая кислота, $C_4H_6O_2$.

143. Извѣстно нѣсколько кислотъ съ формулою $C_4H_6O_2$. По теоріи структуры возможны слѣдующія:

$$1.\ CH_2=CH\cdot CH_2\cdot CO_2H;\quad 2.\ CH_3\cdot CH=CH\cdot CO_2H;$$

$$3.\ CH_2=C\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array} \text{ и } 4.\ \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad \quad \rangle CH\cdot CO_2H. \\ CH_2 \diagup \end{array}$$

Въ дѣйствительности же извѣстны пять изомеровъ кислотъ $C_4H_6O_2$.

Кислота 1, винилуксусная кислота получена синтетически дѣйствіемъ углекислоты на бромистое производное магніеваго соединенія аллила

(Allilmagnesiumbromid) и разложеніемъ полученнаго первичнаго продукта подкисленной водой:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2MgBr + CO_2 = CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2MgBr,$$

$$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2MgBr + H_2O = \underset{\text{винилуксусная кислота}}{CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H} + MgBrOH.$$

Ея образованія можно было бы ожидать при дѣйствіи іодистаго аллила на ціанистый калій и послѣдующемъ обмыливаньи полученнаго нитрила:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2J \rightarrow CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CN \rightarrow CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H.$$

Въ дѣйствительности же этимъ путемъ получается кислота 2, твердая кротоновая кислота (точка плавленія 71°, кипѣнія=180°), потому что при осторожномъ окисленіи хамелеономъ она даетъ щавелевую кислоту $HO_2C—CO_2H$. Слѣдовательно, во время вышеразсмотрѣннаго процесса двойная связь перемѣстилась (**141**).

Изокротоновой кислотѣ (точка кипѣнія 172°) должна также соотвѣтствовать формула 2, потому что она (такъ же, какъ и твердая кротоновая кислота) можетъ быть возстановлена въ *n*-масляную кислоту, откуда выходитъ, что она тоже имѣетъ нормальную углеродную цѣпь, а съ другой стороны она также при осторожномъ окисленіи дастъ щавелевую кислоту.

Слѣдовательно, обыкновенныхъ формулъ не хватаетъ, чтобы выразить отношенія изомеріи обѣихъ этихъ кислотъ. Это должно быть сдѣлано совершенно по другому, какъ мы это увидимъ позже (**170**).

Наконецъ, кислота съ формулой 3 получается изъ бромизомасляной кислоты при отщепленіи HBr:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr{\cdot}CO_2H—HBr = \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{\cdot}CO_2H;$$

она называется *метакриловой* кислотой. О кислотѣ 4, триметиленкарбоновой, см. п. **270**.

Олеиновая кислота, $C_{18}H_{34}O_2$.

144. Эту кислоту можно получить обмыливаньемъ маселъ и жидкихъ жировъ. Для отдѣленія отъ предѣльныхъ кислотъ, стеариновой и пальмитиновой, которыя при этомъ тоже выдѣляются изъ жировъ, всѣ кислоты превращаютъ въ свинцовыя соли, изъ которыхъ одна только свинцовая соль олеиновой кислоты растворима въ эфирѣ. Изъ свинцовой соли олеиновая кислота выдѣляется кислотами.

Олеиновая кислота плавится при +14°, не имѣетъ запаха, при обыкновенной температурѣ похожа по виду на масло, легко окисляется на воздухѣ, при обыкновенномъ давленіи не перегоняется безъ разложенія, но перегоняется при сильно уменьшенномъ давленіи.

Олеиновая кислота имѣетъ нормальную углеродную цѣпь, такъ какъ при возстановленiи переходитъ въ стеариновую кислоту.

Нормальное строенiе стеариновой кислоты Крафтъ доказалъ тѣмъ, что онъ постепенно переводилъ ее въ кислоты все съ меньшимъ и меньшимъ содержанiемъ атомовъ углерода въ частицѣ. Дѣлалъ онъ это слѣдующимъ образомъ. Стеариновокислый барiй въ смѣси съ уксуснокислымъ барiемъ подвергается сухой перегонкѣ въ разряженномъ пространствѣ. При этомъ получается кетонъ $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$:

$$C_{17}H_{35}\cdot\boxed{COOba + baO\cdot}OC\cdot CH_3 \rightarrow C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3.$$

При окисленiи этого кетона получается уксусная кислота и кислота $C_{17}H_{34}O_2$. Отсюда слѣдуетъ, что кетонъ имѣетъ въ непосредственной близости съ карбонильной группой группу CH_2 и, слѣдовательно, долженъ имѣть формулу $C_{16}H_{33}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, такъ какъ только въ этомъ случаѣ при окисленiи можетъ получиться кислота съ семнадцатью атомами углерода. Эта кислота $C_{17}H_{34}O_2$ (маргариновая кислота) такимъ же способомъ можетъ быть переведена въ кетонъ $C_{16}H_{33}\cdot CO\cdot CH_3$, при окисленiи котораго получается кислота $C_{16}H_{32}O_2$. Слѣдовательно, кислота $C_{17}H_{34}O_2$ должна имѣть строенiе $C_{15}H_{31}\cdot CH_2COOH$ и вслѣдствiе этого кислота $C_{18}H_{36}O_2$—строенiе $C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$. Кислота $C_{16}H_{32}O_2$ снова переводится въ кетонъ и этотъ процессъ разложенiя продолжается до тѣхъ поръ, пока такимъ образомъ не дойдутъ до кислоты, изъ синтеза которой извѣстно, что ея углеродная цѣпь нормальна—именно, до каприновой кислоты, $C_{10}H_{20}O_2$.

Присутствiе двойной связи въ олеиновой кислотѣ доказывается присоединенiемъ брома и окисленiемъ хамелеона въ содовомъ растворѣ. Связь эта находится въ срединѣ частицы, такъ какъ формула строенiя олеиновой кислоты:

$$CH_3(CH_2)_7\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO_2H,$$

что видно изъ того, что при осторожномъ окисленiи изъ нея получаются пеларгоновая $C_8H_{17}\cdot CO_2H$ и азелаиновая $CO_2H(CH_2)_7CO_2H$. Совершенно своеобразное превращенiе испытываетъ олеиновая кислота при дѣйствiи даже самыхъ малыхъ количествъ азотистой кислоты, именно, по истеченiи нѣкотораго времени она дѣлается совершенно твердой, переходя въ изомерную форму, элаидиновую кислоту. Этотъ процессъ называютъ элаидиновой реакцiей. Лучше всего она идетъ при пропусканiи въ олеиновую кислоту красныхъ паровъ, развивающихся при нагрѣванiи азотной кислоты съ бѣлымъ мышьякомъ (смѣсь NO_2 и NO). Реакцiя идетъ и при прибавленiи азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,25. Такое же превращенiе испытываетъ и принадлежащая къ этому же ряду эруковая кислота $C_{22}H_{42}O_2$, которая подъ дѣйствiемъ ничтожнѣйшихъ количествъ азотистой кислоты переводится въ изомерную брассидиновую кислоту.

Элаидиновая кислота имѣетъ то же самое строенiе, что и олеиновая кислота; именно, двойная связь находится на одномъ и томъ же мѣстѣ молекулы; поэтому обѣ кислоты легко присоединяютъ бромъ и при послѣдующемъ отщепленiи двухъ частицъ HBr даютъ ту же кислоту $C_{18}H_{32}O_2$, стеароловую кислоту:

$$C_{18}H_{34}O_2 \rightarrow C_{18}H_{34}Br_2O_2 \rightarrow C_{18}H_{32}O_2$$

олеиновая и элаидиновая кислоты — двубромопроизводное — стеароловая кислота

Онѣ могутъ быть также присоединеніемъ 1 частицы воды превращены въ одну и ту же оксистеариновую кислоту. Это происходитъ при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты. Изомерія олеиновой и элаидиновой кислотъ (такъ же какъ эруковой и брассидиновой) аналогична, слѣдовательно, изомеріи обѣихъ кротоновыхъ кислотъ (**143**).

II. Кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ (рядъ пропіоловой кислоты).

145. Кислоты даннаго состава могутъ имѣть или одну тройную или двѣ двойныхъ связи въ молекулѣ. Тѣла перваго рода получаются при дѣйствіи углекислоты на натріевыя соединенія ацетиленовыхъ углеводородовъ. Слѣдовательно, пропіоловая кислота

$$CH{\vdots}CNa + CO_2 = CH{\vdots}C\text{-}COONa.$$

Образовавшіяся такимъ образомъ кислоты имѣютъ тройную связь у α-атома углерода. Кислоты этого рода очень легко расщепляются на ацетиленовые углеводороды и CO_2; именно это происходитъ съ ихъ серебряными солями.

Общій способъ полученія кислотъ съ тройной связью состоитъ въ присоединеніи двухъ атомовъ брома къ кислотамъ съ двойной связью и послѣдующемъ отщепленіи двухъ молекулъ HBr, напримѣръ:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}C{\vdots}C\text{-}COOH.$$

кротоновая кислота — дибромомасляная кислота — тетроловая кислота

Соединенія съ тройной углеродной связью обладаютъ свойствомъ присоединять при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты воду, при чемъ получаются кетоны; —C≡C— даетъ —CH_2-CO—. Стеароловая (**144**) кислота даетъ при этомъ кетостеариновую кислоту:

$$C_8H_{17}\text{-}CO\text{-}(CH_2)_8\text{-}CO_2H.$$

кетостеариновая кислота

Дѣйствіемъ гидроксиламина на кетостеариновую кислоту получаютъ ея оксимъ:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}C\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOH. \\ \quad\quad\ \ \| \\ \quad\quad NOH \end{array}$$

При обработкѣ концентрированной сѣрной кислотой этотъ оксимъ претерпѣваетъ перегруппировку Бекмана (**112**), вслѣдствіе чего наряду съ другими продуктами получается замѣщенный кислотный амидъ:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}\text{-}CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad NH\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOH. \end{array}$$

Эту формулу можно вывести на основанiи его расщепленiя подъ дѣйствiемъ дымящейся соляной кислоты на пеларгоновую кислоту $C_8H_{17}COOH$ съ одной стороны и 9-аминононановую $NH_2\cdot(CH_2)_8\cdot COOH$—съ другой. Это расщепленiе подтверждаетъ данныя выше формулы олеиновой и элаидиновой кислотъ, такъ какъ онѣ указаннымъ выше способомъ могутъ быть переведены въ стеароловую кислоту.

Кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ съ двумя двойными связями.

146. Кислотъ этого рода извѣстно мало. Между прочимъ слѣдуетъ упомянуть сорбиновую кислоту, $C_6H_8O_2$. Это твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 134,5°, содержится въ незрѣлыхъ ягодахъ рябины. Сорбиновая кислота получается синтетически конденсацiей малоновой кислоты съ кротоновымъ альдегидомъ, при чемъ пиридинъ является конденсирующимъ средствомъ:

$$\underset{\text{Кротоновый альдегидъ.}}{CH_3\cdot CH{:}CH\cdot C\frac{H}{\boxed{O+H_2}}}\underset{\text{Малоновая кислота.}}{C<\frac{CO_2H}{\boxed{CO_2}H}} = \underset{\text{Сорбиновая кислота.}}{CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H} + CO_2 + H_2O.$$

На основанiи этого синтеза можно заключить, что она содержитъ сопряженную систему двойныхъ связей.

Со стеароловой кислотой изомерна линолевая кислота $C_{18}H_{32}O_2$, получаемая при обмыливаньи льняного масла. При осторожномъ окисленiи помощью $KMnO_4$ она превращается въ тетраоксистеариновую кислоту $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, чѣмъ и доказывается присутствiе двухъ двойныхъ связей въ ея частицѣ.

Непредѣльные альдегиды и кетоны.

147. Первымъ членомъ этого ряда является акролеинъ $CH_2{:}CH\cdot CHO$. Его получаютъ, отнимая воду отъ глицерина, лучше всего при помощи кислаго сѣрнокислаго калiя ($KHSO_4$) (**157**). Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнiя 52,4° и обладаетъ въ высшей степени рѣзкимъ запахомъ, благодаря которому онъ и получилъ свое названiе. (Отъ acer—рѣзкiй, острый и oleum—масло; акролеинъ обусловливаетъ рѣзкiй запахъ, получающiйся при тушенiи сальной свѣчи или масляной лампы, а также при „подгоранiи" жирныхъ кушанiй). При возстановленiи акролеина получается аллиловый спиртъ, изъ котораго онъ также можетъ быть полученъ, а при окисленiи акролеина получается акриловая кислота.

Изъ характерныхъ свойствъ альдегидовъ мы находимъ у акролеина только что упомянутую способность къ окисленiю и возстановленiю, способность осмоляться при дѣйствiи ѣдкихъ щелочей и способность конденсироваться. Послѣднее свойство акролеина выступаетъ очень ярко, такъ какъ онъ полимеризуется въ теченiе нѣсколькихъ дней, даже часовъ. Присутствiе двойной связи нѣсколько мѣняетъ свойства альдегидовъ. Это видно на отношенiи акролеина къ амміаку. Соединенiе обоихъ веществъ происходитъ по слѣдующему уравненiю:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$

Акролеинаммiакъ представляетъ собою аморфную, основную массу, легко растворимую въ водѣ и своимъ отношенiемъ къ ней и внѣшнимъ видомъ напоминающую клей.

Акролеинъ соединяется не съ одной, какъ предѣльные альдегиды, а съ двумя молекулами кислаго сѣрнистокислаго натрiя. Изъ этого соединенiя онъ не можетъ быть снова выдѣленъ кислотами, такъ какъ при этомъ отщепляется только одна частица $NaHSO_3$. Поэтому приходится допустить, что другая частица присоединяется по мѣсту двойной связи.

148. Кротоновый альдегидъ $CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$ получаютъ изъ альдоля, $CH_3 \cdot CH\boxed{OH}\boxed{CH\,H} \cdot C^{H}_{O}$ (**115**) отщепленiемъ воды, которое происходитъ уже при нагрѣванiи до 140^0. Кротоновый альдегидъ—жидкость, кипящая при $104-105^0$, превращающаяся при окисленiи окисью серебра въ твердую кротоновую кислоту. Изъ послѣдней мы и выводимъ вышеприведенную структуру.

Пропаргиловый альдегидъ $CH{\equiv}C \cdot C^{H}_{O}$ получается при присоединенiи двухъ атомовъ брома къ ацеталю акролеина и послѣдующимъ отщепленiемъ двухъ частицъ HBr изъ полученнаго продукта присоединенiя помощью ѣдкаго кали:

$$\underset{\text{ацеталь акролеина}}{CH_2{:}CH \cdot C^{H}_{(OC_2H_5)_2}} \rightarrow \underset{\text{двубромпроизводное}}{CH_2Br \cdot CHBr \cdot C^{H}_{(OC_2H_5)_2}} \rightarrow \underset{\text{ацеталь пропаргиловаго альдегида.}}{CH{\equiv}C \cdot C^{H}_{(OC_2H_5)_2}}$$

Самый альдегидъ получается нагрѣванiемъ послѣдняго соединенiя съ разведенной сѣрной кислотой; онъ представляетъ собою жидкость, кипящую при $59-61^0$, которая также сильно раздражаетъ слизистыя оболочки, какъ и акролеинъ.

Замѣчательно его отношенiе къ ѣдкимъ щелочамъ; именно, послѣднiя расщепляютъ его на ацетиленъ и муравьиную кислоту:

$$CH{\equiv}C \cdot C^{H}_{O} + NaOH = CH{\equiv}CH + C^{H}_{O}ONa.$$

149. Важный непредѣльный альдегидъ представляетъ собою цитраль $C_{10}H_{16}O$, обладающiй прiятнымъ запахомъ. Находится въ эфирныхъ маслахъ многихъ растенiй, напр. лимонной травы, лимоновъ и т. д. и обусловливаетъ ихъ запахъ. При обыкновенной температурѣ жидокъ и кипитъ при $110-112^0$ подъ давленiемъ въ 12 миллим. Альдегидная природа цитраля проявляется въ томъ, что при возстановленiи онъ даетъ спиртъ (гераніоль), а при окисленiи—кислоту (геранiйная кислота). Структура цитраля:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH \cdot C^{H}_{O},$$

такъ какъ при его окисленiи получаются ацетонъ, левулиновая кислота (**246**) и углекислота; при этомъ молекула расщепляется по мѣстамъ двойныхъ связей:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! CO \qquad HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} \qquad CO_2CO_2 \,.$$

ацетонъ — левулиновая кислота — углекислота

Затѣмъ, при кипяченіи съ растворомъ поташа, присоединяя частицу воды, онъ распадается на метилгептенонъ и уксусный альдегидъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} \qquad CH_3\cdot C{\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} \,.$$

Метилгептенонъ — Ацетальдегидъ.

Этотъ метилгептенонъ при окисленіи также распадается на ацетонъ и левулиновую кислоту, на основаніи чего мы и устанавливаемъ его структуру. Она можетъ быть доказана и синтезомъ.

Если цитраль обработать ацетономъ и баритомъ, то получается продуктъ конденсаціи, псевдоіононъ:

$$(CH_3)_2C = CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH\cdot C{\begin{matrix} H \\ \boxed{O + H_2} \end{matrix}}CH\cdot CO\cdot CH_3 = H_2O +$$

Цитраль — Ацетонъ

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot CO\cdot CH_3 .$$

Псевдоіононъ.

При кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой онъ перегруппировывается въ іононъ:

$$\begin{matrix} & CH_3 \quad CH_3 & \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & /\!\!/ & \\ HC & & CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | & & \| \\ H_2C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & CH_2 & \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} & CH_3 \quad CH_3 & \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ H_2C & & CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | & & | \\ H_2C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown\;/\!\!/ & \\ & CH & \end{matrix} ,$$

Псевдоіононъ — Іононъ

структура котораго можетъ быть установлена его разложеніемъ. Іононъ получается фабричнымъ способомъ, какъ прекрасные духи, обладающіе запахомъ фіалокъ, и близокъ по своему строенію къ натуральному ароматическому веществу фіалокъ, ирону. Именно, иронъ имѣетъ строеніе

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 & & CH_3 \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & C & \\
 & \diagup\ \diagdown & \\
HC & & CH{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO{\cdot}CH_3, \\
\| & & | \\
HC & & CH{\cdot}CH_3 \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & CH_2 &
\end{array}
$$

которое отличается отъ іонона положеніемъ двойной связи въ шестиугольномъ кольцѣ.

Многогалоидныя соединенія.

I. Многогалоидныя соединенія метана.

150. Галоидныя соединенія, полученныя замѣщеніемъ *одного* водороднаго атома въ предѣльныхъ углеводородахъ галоидомъ, были описаны въ п. **58**. Теперь мы разсмотримъ соединенія, полученныя замѣщеніемъ нѣсколькихъ атомовъ водорода.

Въ метанѣ всѣ четыре атома водорода могутъ быть замѣщены при непосредственномъ воздѣйствіи хлора или брома подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта. Іодъ не дѣйствуетъ на метанъ (и вообще на углеводороды C_nH_{2n+2}); фторъ реагируетъ очень бурно, производя сразу полное замѣщеніе.

Однако для полученія на практикѣ соединеній типа CH_2X_2, CHX_3 и CX_4 идутъ не этимъ путемъ. Обыкновенно исходнымъ матеріаломъ служатъ три галоидопроизводныя, которыя можно легко получить другимъ способомъ; съ одной стороны эти соединенія при дальнѣйшемъ хлорированіи или бромированіи легко переходятъ въ тетрахлористыя или тетрабромистыя соединенія, а съ другой—при возстановленіи переводятся въ двугалоидопроизводныя метана. Соединенія CHX_3 имѣютъ широкое примѣненіе, какъ врачебныя средства и поэтому приготовляются въ большихъ количествахъ.

Хлороформъ, $CHCl_3$.

151. Хлороформъ получается перегонкой этиловаго спирта съ хлорной известью. Предполагаютъ, что одновременно хлорирующее и окисляющее дѣйствіе послѣдней превращаетъ спиртъ въ альдегидъ, который затѣмъ переходитъ въ трихлоральдегидъ CCl_3CHO (хлораль). Это соединеніе щелочами, въ данномъ случаѣ содержащейся въ хлорной извести ѣдкой известью, расщепляется на хлороформъ и муравьиную кислоту. (См. п. **214**).

Хлороформъ представляетъ собою жидкость, затвердѣвающую при -70^0 и кипящую при $+61^0$, удѣльнаго вѣса 1,498 при 15^0. Онъ обладаетъ своеобразнымъ запахомъ, сладковатъ на вкусъ и мало растворимъ въ водѣ. Вдыханіе паровъ его производитъ потерю сознанія, почему онъ и примѣняется для усыпленія при хирургическихъ операціяхъ.

Усыпленіе это не совсѣмъ безопасно. Не смотря на большую опытность, пріобрѣтенную при примѣненіи хлороформа съ этой цѣлью, все же время отъ времени бываютъ смертельные случаи. Поэтому снова обращаются къ эфиру, какъ средству усыпленія, такъ какъ послѣдній, какъ кажется, менѣе опасенъ и примѣненіе его не вызываетъ такихъ непріятныхъ послѣдствій (тошнота, головная боль. *Пр. перев.*), какъ примѣненіе хлороформа.

Хлороформъ довольно непостоянное соединеніе. Подъ дѣйствіемъ воздуха и свѣта онъ переходитъ въ хлоръ, соляную кислоту и хлорокись углерода $COCl_2$. (Послѣдняя получается также и при сгораніи паровъ хлороформа). Прибавленіе небольшого количества спирта (1%) и сохраненіе въ темнотѣ уменьшаютъ разложеніе. Сохраняющее дѣйствіе спирта должно быть по всей вѣроятности приписано тому обстоятельству, что спиртъ сейчасъ же соединяется съ продуктами разложенія хлороформа и тѣмъ самымъ мѣшаетъ имъ производить каталитически ускоряющее дѣйствіе на процессъ разложенія. Атомы галоидовъ хлороформа способны вступать въ реакціи двойного замѣщенія: съ алкоголятомъ натрія получается напримѣръ этиловый эфиръ ортомуравьиной кислоты:

$$CH\boxed{Cl_3 + 3Na}O\cdot C_2H_5 = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Сама муравьиная кислота можетъ быть получена изъ хлороформа дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей; предполагаютъ, что при этомъ получается неизвѣстная сама по себѣ ортомуравьиная кислота, какъ промежуточный продуктъ. При примѣненіи 40%-наго воднаго раствора ѣдкаго кали выдѣляется окись углерода; можетъ быть при этомъ, какъ промежуточный продуктъ, выдѣляется несвободный CCl_2 — хлорметиленъ.

При нагрѣваніи амміака и небольшого количества спиртоваго кали съ хлороформомъ три атома хлора въ послѣднемъ замѣщаются азотомъ и получается ціанистый калій. Образованіе изонитриловъ изъ хлороформа, спиртоваго кали и первичныхъ аминовъ было уже описано въ п. **84**.

При обработкѣ хлороформа азотной кислотой его водородный атомъ замѣщается нитрогруппой; получается CCl_3NO_2, хлорпикринъ, строеніе котораго можно установить по тому, что онъ при возстановленіи даетъ главнымъ образомъ метиламинъ. Хлорпикринъ представляетъ собою жидкость съ чрезвычайно ѣдкимъ запахомъ. Обыкновенно его получаютъ перегонкой пикриновой кислоты съ хлорной известью.

Хлористый метиленъ CH_2Cl_2 получается изъ хлороформа возстановленіемъ его цинкомъ съ соляной кислотой въ спиртовомъ растворѣ. Это—жидкость, кипящая при 40^0 съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,337.

Тетрахлорметанъ CCl_4 — называемый обыкновенно четыреххлористымъ углеродомъ—получается при дѣйствіи хлора на хлороформъ или сѣрнистый угле-

родъ. Тоже жидкость, кипитъ при 76⁰, удѣльный вѣсъ 1,593 при 20⁰. При нагрѣваніи съ большимъ количествомъ воды до 250⁰ образуется HCl и CO_2.

Отсюда видно, что всѣ эти соединенія обладаютъ высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ. У аналогичныхъ производныхъ брома и іода онъ еще выше.

Бромоформъ $CHBr_3$ получается аналогично хлороформу. Точка плавленія $+7{,}8^0$, кипѣнія 151^0, удѣльный вѣсъ 2,904 при 15^0. Примѣняется въ терапіи.

Іодоформъ, CHJ_3.

152. Это важное вещество получается тоже изъ спирта при обработкѣ послѣдняго іодомъ и KOH или K_2CO_3. Промежуточный продуктъ CJ_3-CHO, который соотвѣтствовалъ бы промежуточному продукту при полученіи хлороформа, никогда не могъ быть выдѣленъ.

Очень часто для полученія іодоформа (какъ и хлороформа) исходнымъ матеріаломъ берутъ не спиртъ, а болѣе дешевый ацетонъ.

Въ настоящее время іодоформъ получается также и электролитическимъ путемъ. Для этого пользуются воднымъ растворомъ, содержащимъ въ 400 куб. сант. 60 гр. KJ, 20 гр. соды и 80 куб. сант. спирта. Температура во время электролиза держится при 60—65⁰. При электролизѣ этого раствора на анодѣ выдѣляется свободный іодъ, такъ что въ растворѣ мы имѣемъ іодъ, спиртъ и K_2CO_3, что и требуется для образованія іодоформа. По этому способу около 80% содержащагося въ іодистомъ каліи іода идетъ на образованіе іодоформа. Остальной іодъ остается въ видѣ іодноватокислаго калія. Образованіе іодноватокислаго калія можно сильно ограничить, обертывая катодъ, на которомъ выдѣляется ѣдкій кали, пергаментной бумагой и тѣмъ самымъ препятствуя ѣдкому кали вступать въ реакцію съ освобождающимся на анодѣ іодомъ.

Іодоформъ — твердое тѣло. Онъ образуетъ лимонно-желтые листочки —кристаллы гексагональной системы, обладаетъ своеобразнымъ „шафраннымъ“ запахомъ, очень легко возгоняется и плавится при 119⁰.

Вслѣдствіе этихъ характерныхъ свойствъ реакція образованія іодоформа примѣняется для открытія въ данныхъ растворахъ спирта. Но при этомъ нужно помнить, что и нѣкоторыя другія вещества даютъ при этихъ условіяхъ іодоформъ, напр. альдегидъ, ацетонъ, вообще вещества, содержащія группу CH_3-C, соединенную съ кислородомъ. При іодоформовой реакціи къ испытуемой на спиртѣ жидкости сначала прибавляютъ іода, а затѣмъ раствора ѣдкаго кали до исчезновенія окраски отъ іода. Если въ испытуемой жидкости много спирта, то сейчасъ же получается желтый осадокъ іодоформа; если же спирта мало, то осадокъ выпадаетъ только по истеченіи нѣкотораго времени. При помощи этой реакціи можно доказать присутствіе слѣдовъ спирта въ дождевой и колодезной водѣ. Но содержащійся въ ней спиртъ долженъ быть сначала возможно сильнѣе сконцентрированъ при помощи многократной фракціонной перегонки, при чемъ каждый разъ сбирается первая порція погона.

Іодоформъ примѣняется, какъ антисептическое средство при пораненіяхъ. Замѣчательно, что іодоформъ самъ по себѣ не убиваетъ бактерій, но его дѣйствіе на микроорганизмы обусловливается разложеніемъ его, происходящимъ подъ вліяніемъ выдѣленій изъ раны теплоты тѣла.

Іодистый метиленъ получается возстановленіемъ іодоформа при помощи іодистаго водорода и фосфора (для новаго образованія HJ).

Это безцвѣтная жидкость съ высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ, именно 3,292 при 18°.

II. Галоидныя производныя гомологовъ метана.

153. Здѣсь мы можемъ предвидѣть безчисленное количество изомеровъ. Если, напримѣръ, въ нормальномъ пентанѣ три атома водорода замѣщены хлоромъ, то это замѣщеніе могло бы быть или въ одной изъ метильныхъ группъ, или два атома хлора могли бы замѣщать водородъ одной метиленной группы, а третій—какой-нибудь другой атомъ водорода въ молекулѣ; затѣмъ всѣ три атома хлора могли бы быть связаны съ тремя различными углеродными атомами и т. д.

Для многихъ принадлежащихъ къ этому разряду галоидопроизводныхъ способы приготовленія уже даны; такъ, соединенія типа $C_nH_{2n+1}\cdot CHX_2$ получаются дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды, типа $C_pH_{2p+1}\text{-}CX_2\cdot C_qH_{2q+1}$ получаются дѣйствіемъ PCl_5 на кетоны. Соединенія, въ которыхъ два атома галоида связаны съ двумя сосѣдними атомами углерода получаются присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ C_nH_{2n}; такія же соединенія съ четырмя атомами галоида, присоединенными попарно къ двумъ сосѣднимъ атомамъ углерода, получаются изъ углеводородовъ съ тройной связью; наконецъ галоидопроизводныя типа

$$C_pH_{2p+1}\cdot CHX\text{-}CHX\text{-}C_rH_{2r}\text{-}CHX\text{-}CHX\text{-}C_mH_{2m+1}$$

получаются присоединеніемъ галоидовъ къ углеводородамъ C_nH_{2n-4}, обладающимъ двумя двойными связями, и т. д.

Галоидныя соединенія съ большимъ содержаніемъ галоидовъ можно получить, исходя изъ насыщенныхъ углеводородовъ. Сначала въ нихъ вытѣсняется одинъ атомъ водорода галоидомъ, а затѣмъ помощью спиртоваго кали отщепляется HX. Къ полученному такимъ образомъ углеводороду C_nH_{2n} присоединяютъ два атома галоида, снова отщепляютъ HX, снова присоединяютъ галоидъ и т. д., напримѣръ:

$$CH_3\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2{:}CH_2 \rightarrow CH_2Cl\cdot CH_2Cl \rightarrow CHCl{:}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CHCl_2\cdot CH_2Cl \rightarrow CCl_2{:}CH_2 \rightarrow CCl_3\cdot CH_2Cl \rightarrow CCl_2{:}CHCl \rightarrow$$
$$\rightarrow CCl_3\cdot CHCl_2 \rightarrow CCl_2{:}CCl_2 \rightarrow CCl_3\cdot CCl_3.$$

Другой общій способъ полученія многобромистыхъ соединеній, открытый Мейеромъ, основанъ на прямомъ дѣйствіи брома на углеводороды C_nH_{2n+2} въ присутствіи небольшого количества бромистаго желѣза или еще проще—кусочка желѣзной проволоки.

Замѣщеніе бромомъ протекаетъ по этому способу такъ, что каждый атомъ углерода нормальной цѣпи присоединяетъ только одинъ атомъ брома. Изъ *н*-пропана, напримѣръ, получается $CH_2Br{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2Br$. Эта же формула, вслѣдствіе тождества этого соединенія съ бромопроизводной бромаллила $CH_2{:}CH{\cdot}CH_2Br$, трибромгидриномъ, должна быть приписана и этому послѣднему.

Если въ углеводородѣ C_nH_{2n+2} замѣнены уже многіе атомы водорода хлоромъ или бромомъ, то становится невозможнымъ произвести дальнѣйшее замѣщеніе водорода галоидомъ посредствомъ прямого дѣйствія галоида. Такъ, на пентахлорэтанъ хлоръ уже не дѣйствуетъ, но реакція идетъ легко, если сюда же прибавить немного хлористаго алюминія. Послѣдній сначала отщепляетъ галоидоводородъ; пентахлорэтанъ даетъ съ $AlCl_3$ тетрахлорэтиленъ и къ полученному соединенію съ двойной связью происходитъ присоединеніе галоида, при чемъ въ данномъ случаѣ получается гексахлорэтанъ.

154. Соединенія, въ которыхъ галоидъ соединенъ съ однимъ крайнимъ атомомъ углерода, обозначаются поставленной впереди буквой ω; въ остальныхъ соединеніяхъ конечный атомъ углерода обозначается α, β и т. д., напримѣръ—$CH_2Br{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Br$—**ω-ω'**-дибромпропанъ; $CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2Br$—**ω-α**-дибромпропанъ.

Изъ многочисленныхъ соединеній этой группы нѣкоторыя должны быть разсмотрѣны ближе.

Бромистый этиленъ часто примѣняется при синтезахъ; затѣмъ служитъ растворителемъ. Его получаютъ пропусканіемъ струи этилена въ бромъ, который, во избѣжаніе потери брома, покрытъ сверху слоемъ воды. Этиленъ соединяется съ бромомъ очень легко. Бромистый этиленъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ. При $+8^0$ это—твердое тѣло; кипитъ при 131^0, удѣльный вѣсъ при 15^0 равенъ 2,189.

Хлористый этиленъ $CH_2Cl{\cdot}CH_2Cl$ носитъ также названіе масла голландскихъ химиковъ, потому что онъ былъ полученъ въ концѣ восемнадцатаго столѣтія Дейманомъ, Бондтомъ, Питсъ ванъ Труствикомъ (Paets van Troostwijk) и Лауверенбургомъ (Lauwerenburgh) изъ этилена и хлора. Онъ представляетъ собою жидкость съ точкою кипѣнія $84{,}9^0$ и съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,28 при 0^0.

Гексахлороэтанъ (шестихлористый этанъ) C_2Cl_6 получается прямымъ соединеніемъ углерода съ хлоромъ при сильной вольтовой дугѣ, получаемой между угольными электродами въ атмосферѣ хлора.

Бромистый триметиленъ $CH_2Br{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Br$ (**ω-ω'**-дибромпропанъ). Это соединеніе, примѣняемое въ нѣкоторыхъ случаяхъ при синтезахъ, получается присоединеніемъ HBr къ бромистому аллилу $CH_2{:}CH{\cdot}CH_2Br$. На основаніи этого способа полученія ему можно было бы приписать формулу $CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2Br$. Тогда онъ долженъ былъ бы быть тождественнымъ съ продуктомъ присоединенія брома къ пропилену $CH_3{\cdot}CH{:}CH_2$. Но такъ какъ въ дѣйствительности этого нѣтъ, то ему и даютъ вышеприведенную формулу строенія. Бромистый триметиленъ—жидкость, кипитъ при 165^0 и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,974 при 17^0.

III. Многоатомные спирты.

155. При замѣщеніи нѣсколькихъ атомовъ водорода въ насыщенномъ углеводородѣ гидроксильными группами возможны два случая. Или нѣсколько гидроксильныхъ группъ присоединяются къ одному атому углерода, или же каждая гидроксильная группа связывается съ отдѣльнымъ атомомъ углерода. Мы должны ожидать, что соединенія перваго рода получатся при обмѣнѣ галоидовъ въ соединеніяхъ $R{\cdot}CHX_2$, RCX_3, $R{\cdot}CX_2{\cdot}R'$ на гидроксилъ. Но если попытаться получить многоатомные спирты этимъ путемъ, дѣйствуя на такія галоидопроизводныя сначала уксуснокислымъ серебромъ и обмыливая полученные продукты (**126**), то, хотя уксуснокислыя производныя, какъ $R{\cdot}CH{<}^{OC_2H_3O}_{OC_2H_3O}$, получаются легко и представляютъ устойчивыя соединенія, мы все же при ихъ обмыливаньи получимъ не спиртъ $R{\cdot}CH(OH)_2$, а альдегидъ, такъ какъ при этомъ происходитъ отщепленіе молекулы воды. Затѣмъ, если соединенія формулы RCl_3 обработатъ алкоголятомъ натрія, то получатся *ортоэфиры кислотъ* $R{\cdot}C(OC_2H_5)_3$; но при ихъ обмыливаньи получаются не $R{\cdot}C(OH)_3$, а—вслѣдствіе отщепленія воды—соотвѣтствующія кислоты. Эфиры двухатомныхъ соединеній, какъ $CH_3{\cdot}CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ извѣстны; это — *ацетали* (**113**). Но при обмыливаньи ихъ получается не $R{\cdot}CH(OH)_2$, а альдегидъ. Отсюда слѣдуетъ, что *соединенія, имѣющія больше одной гидроксильной группы у одного и того же углероднаго атома, неустойчивы*. Однако дальше мы увидимъ, что иногда такія соединенія могутъ быть получены.

Соединеній, имѣющихъ нѣсколько гидроксильныхъ группъ, но по одной у каждаго углероднаго атома, извѣстно много. Нѣкоторыя изъ нихъ будутъ здѣсь описаны подробнѣе.

1. Гликоли (двухатомные спирты).

156. Эти соединенія получаются аналогично одноатомнымъ спиртамъ изъ соотвѣтствующихъ галоидопроизводныхъ, напримѣръ:

$$\underset{\text{бромистый триметиленъ}}{CH_2Br{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Br} + 2H_2O = \underset{\text{триметиленгликоль.}}{CH_2OH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH} + 2HBr.$$

Обмѣнъ галоида на гидроксилъ производится дѣйствіемъ уксуснокислаго серебра или калія и послѣдующимъ обмыливаньемъ полученнаго двууксуснокислаго производнаго посредствомъ кипяченія съ растворомъ соды или съ водою и окисью свинца.

Гликоли типа $R{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}R$, въ которыхъ гидроксилированные атомы углерода связаны прямо другъ съ другомъ, получаются изъ олефиновъ или посредствомъ предшествующаго присоединенія брома, или же

прямымъ присоединенiемъ вторыхъ гидроксиловъ, которое производится осторожнымъ окисленiемъ ихъ посредствомъ $KMnO_4$. Изъ этилена этимъ способомъ получается гликоль:

$$CH_2{:}CH_2 + H_2O + O = CH_2OH{-}CH_2OH.$$

Другой способъ полученiя гликолей этого типа состоитъ въ возстановленiи кетоновъ. Это можно производить натрiемъ въ водномъ растворѣ или электролизомъ. Наряду съ образованiемъ вторичныхъ спиртовъ при этомъ происходитъ соединенiе двухъ молекулъ, при чемъ каждая молекула кетона присоединяетъ только одинъ атомъ водорода, и два ненасыщенныхъ остатка соединяются:

$$\begin{matrix} CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \\ CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3{\cdot}C(OH){\cdot}CH_3 \\ : \\ CH_3{\cdot}C(OH){\cdot}CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3{\cdot}C(OH){\cdot}CH_3 \\ | \\ CH_3{\cdot}C(OH){\cdot}CH_3 \end{matrix}.$$

Образовавшiеся такимъ образомъ гликоли называются пинаконами; получаемый изъ ацетона называется просто пинакономъ. Возстановленiе можетъ производиться натрiемъ въ водномъ растворѣ или электролизомъ. Образованiе вторичныхъ спиртовъ, которое всегда происходитъ при примѣненiи этого способа возстановленiя, устраняется при другомъ способѣ полученiя пинаконовъ изъ кетоновъ, который основывается на дѣйствiи амальгамы магнiя. Если, напримѣръ, растворить въ сухомъ ацетонѣ 10% сулемы и ввести въ этотъ растворъ магнiевую ленту, то образуется магнiевая амальгама, дѣйствующая на ацетонъ слѣдующимъ образомъ:

$$2CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + Mg = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}C{-\!-\!-}C{<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{(C—O·Mg·O—C)}.$$

Этотъ продуктъ присоединенiя разлагается водою съ образованiемъ пинакона:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}C{-\!-\!-}C{<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \text{(C—O·Mg·O—C)} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}C(OH){\cdot}C(OH){<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + MgO.$$

Пинаконъ

При перегонкѣ съ разведенной сѣрной кислотой пинаконъ испытываетъ въ высшей степени замѣчательное интрамолекулярное перемѣщенiе, превращаясь въ пинаколинъ, что можетъ быть объяснено обмѣномъ мѣстъ между гидроксильной и метильной группами:

$$\underset{\text{пинаконъ}}{(CH_3)_2{\cdot}C(OH){\cdot}C}{\begin{matrix} /CH_3 \\ -CH_3 \\ \backslash OH \end{matrix}} \rightarrow (CH_3)_2{\cdot}C{\cdot}C{\begin{matrix} /O|H \\ -|OH \\ \backslash CH_3 \end{matrix}} - H_2O = \underset{\text{пинаколинъ}}{(CH_3)_3C{\cdot}CO{\cdot}CH_3}.$$

О структурѣ пинаколина между прочимъ мы можемъ судить на основанiи синтеза его изъ хлорангидрида триметилуксусной кислоты $C(CH_3)_3{\cdot}COCl$ и цинкметила (109,4).

По большей части гликоли представляютъ собою густыя безцвѣтныя жидкости съ сладковатымъ вкусомъ; отсюда ихъ названiе (отъ γλυκύς сладкiй). Точка кипѣнiя и удѣльный вѣсъ ихъ гораздо выше, чѣмъ у одноатомныхъ спиртовъ съ одинаковымъ числомъ углеродныхъ атомовъ въ частицѣ. Такъ, напримѣръ, гликоль кипитъ при 197,5°, а этиловый спиртъ при 78°; удѣльный вѣсъ гликоля 1,128 при 0°, а спирта—0,806 (при 0°).

Гидроксилы гликолей проявляютъ тѣ же свойства, что и гидроксилы одноатомныхъ спиртовъ: они замѣщаются галоидами; гликоли кромѣ того образуютъ сложные и простые эфиры, даютъ алкоголяты и въ томъ случаѣ, когда они первичны, окисляются въ альдегиды и кислоты.

Всѣ эти реакціи могутъ идти какъ въ одной, такъ и въ обѣихъ гидроксильныхъ группахъ; извѣстны, напримѣръ, тѣла состава $CH_2OH \cdot CH_2Cl$ хлоргидринъ гликоля, $CH_2OC_2H_5 \cdot CH_2OH$—смѣшанный гликольмоноэтиловый эфиръ, $CH_2OC_2H_5 \cdot CH_2OC_2H_5$—смѣшанный гликольдіэтиловый эфиръ и т. д. Но все же нѣкоторыя свойства гликолей зависятъ отъ присутствія въ частицѣ ихъ двухъ гидроксильныхъ группъ. Гликоли, наприм., способны образовывать ангидриды. Первый членъ ряда, гликоль $CH_2OH—CH_2OH$ прямо не можетъ отщеплять воду; соединеніе C_2H_4O получаютъ только тѣмъ, что сначала замѣщаютъ одинъ гидроксилъ хлоромъ и затѣмъ отщепляютъ HCl:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} - HCl = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \!\! \Big\rangle O.$$

хлоргидринъ гликоля — окись этилена

Этому ангидриду потому приписываютъ такую формулу, что онъ при дѣйствіи PCl_5 даетъ хлористый этиленъ, при чемъ атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора. Если бы онъ имѣлъ другую мыслимую формулу строенія $\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CHOH, \end{array}$ (которая является менѣе вѣроятной, п. **136**), то дѣйствіе пятихлористаго фосфора привело бы къ другому соединенію.

Нѣкоторые высшіе гомологи гликоля, въ которыхъ гидроксильныя группы удалены другъ отъ друга на 4 или 5 атомовъ углерода, даютъ ангидриды, строеніе которыхъ принимается аналогичнымъ строенію окиси этилена.

У высшихъ гомологовъ окиси этилена, о которой только что была рѣчь, способность присоединенія воды гораздо меньше.

2. Трехатомные спирты.

157. Глицеринъ $C_3H_5(OH)_3$ является единственнымъ встрѣчающимся въ природѣ трехатомнымъ спиртомъ. Основываясь на приведенномъ выше правилѣ, что у одного атома углерода не можетъ стоять двухъ гидроксильныхъ группъ, мы можемъ дать глицерину лишь слѣдующую структурную формулу:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

Это строеніе подтверждается слѣдующими доказательствами:

a) При осторожномъ окисленіи аллиловаго спирта при помощи $KMnO_4$ на мѣстѣ его двойной связи присоединяются двѣ группы OH:

$$CH_2{:}CH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

b) При осторожномъ окисленіи глицерина $C_3H_8O_3$ сначала получается глицериновая кислота—$C_3H_6O_4$, точно такъ же, какъ при окисленіи

этиловаго спирта C_2H_6O получается уксусная кислота $C_2H_4O_2$: слѣдовательно, въ глицеринѣ должна находиться группа—CH_2OH. При дальнѣйшемъ окисленіи получается тартроновая кислота $C_3H_4O_5$, т. е. снова два водородныхъ атома замѣщаются однимъ атомомъ кислорода съ образованіемъ карбоксильной группы. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ глицерина содержатся двѣ группы—CH_2OH. Поэтому формула глицерина была бы

$$CH_2OH \cdot (CH_2O) \cdot CH_2OH.$$

Въ виду того, что тартроновая кислота $COOH \cdot (CH_2O) \cdot COOH$ обладаетъ еще и свойствами спирта, группа CH_2O должна имѣть строеніе $>CH(OH)$. Поэтому мы въ правѣ принять строеніе этой группы—CH_2O и въ глицеринѣ—$CHOH$; тѣмъ самымъ доказывается вышеприведенная формула.

c) Дальнѣйшимъ доказательствомъ строенія глицерина служитъ образованіе глицерина изъ трибромгидрина (**153**).

Глицеринъ представляетъ собою маслянистую жидкость съ сладковатымъ вкусомъ; отсюда его названіе (отъ γλυκερός—сладкій); онъ безцвѣтенъ, очень гигроскопиченъ, смѣшивается съ водою и спиртомъ во всѣхъ отношеніяхъ; въ эфирѣ не растворимъ. Если онъ затвердѣетъ, то образовавшіеся кристаллы плавятся снова только при $+17^0$; точка кипѣнія 290^0, удѣльный вѣсъ при 15^0 равенъ 1,265. Его химическія свойства обусловливаются вполнѣ его тройной спиртовой функціей. Такъ, онъ образуетъ три ряда сложныхъ эфировъ, смотря по тому, произошла ли этерификація у одной, двухъ или всѣхъ трехъ гидроксильныхъ группъ.

Такъ какъ глицеринъ играетъ очень важную роль въ организованной природѣ, какъ главная составная часть жировъ, то полученіе его изъ элементовъ имѣло большое значеніе. Оно производилось Фриделемъ и Сильвой слѣдующимъ образомъ: они исходили изъ уксусной кислоты, которая различными способами можетъ быть получена изъ элементовъ (напр., ацетиленъ$+H_2O$=альдегидъ (п. **132**), откуда окисленіемъ получается уксусная кислота). Уксусная кислота въ видѣ ея кальціевой соли давала при сухой перегонкѣ ацетонъ, который возстановленіемъ переводился въ изопропиловый спиртъ. Послѣдній отщепленіемъ воды превращался въ пропиленъ, который въ свою очередь, присоединяя два атома хлора, давалъ двухлористый пропиленъ, а этотъ при обработкѣ хлорнымъ іодомъ переводился въ трихлоргидринъ. Наконецъ, нагрѣваніемъ съ водою послѣдняго вещества получался глицеринъ:

$$\underset{\text{Уксусн. кислота}}{CH_3 \cdot CO_2H} \rightarrow \underset{\text{Ацетонъ}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Изопропилов. спиртъ}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Пропиленъ}}{CH_3 \cdot CH{=}CH_2} \rightarrow$$

$$\underset{\text{Двухлористый пропиленъ}}{CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Трихлоргидринъ}}{CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Глицеринъ.}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.}$$

158. Изъ глицерина можно получить много соединеній, которыя другимъ путемъ получаются съ большимъ трудомъ. Изъ нихъ должны

быть упомянуты аллиловый спиртъ, іодистый аллилъ, акролеинъ и іодистый изопропилъ.

Аллиловый спиртъ получается раствореніемъ щавелевой кислоты въ глицеринѣ и нагрѣваніемъ полученной смѣси. Сначала здѣсь получается одномуравьиный эфиръ глицерина, моноформинъ:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OC\overset{H}{O} \quad \text{или} \quad CH_2OH \cdot \underset{\dot{O}C^{H}_{O}}{CH} - CH_2OH \ ,$$

при чемъ щавелевая кислота отщепляетъ при этихъ условіяхъ частицу CO_2, вслѣдствіе чего получается муравьиная кислота: $|\overline{COO}|H-COOH$, которая сейчасъ же образуетъ съ глицериномъ упомянутый сложный эфиръ.

При болѣе сильномъ нагрѣваніи послѣдній расщепляется на аллиловый спиртъ, воду и углекислоту:

$$CH_2OH \cdot CH|\overline{OHCH_2|\overline{O \cdot CO}}| \quad \text{или} \quad CH_2OH \cdot \dot{C}H - CH_2|\overline{OH}|.$$
$$\qquad\qquad\quad H \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |O \cdot COH$$

Іодистый аллилъ образуется при обработкѣ безводнаго глицерина іодомъ и фосфоромъ:

$$\begin{matrix} CH_2|\overline{OH} \\ \dot{C}H \ \ OH + P \\ \dot{C}H_2|OH \end{matrix} \ J_3 = \begin{matrix} CH_2J \\ \dot{C}H J + P(OH)_3; \\ \dot{C}H_2J \end{matrix} \ \begin{matrix} CH_2|J \\ \dot{C}H \ |J \\ \dot{C}H_2 \ J \end{matrix} - 2J = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J \end{matrix} .$$

Триіодгидринъ, который долженъ былъ бы здѣсь получиться,—неустойчивъ; онъ тотчасъ же отщепляетъ два атома іода, такъ что образуется іодистый аллилъ.

Акролеинъ получается изъ глицерина отщепленіемъ воды (при помощи $KHSO_4$):

$$\begin{matrix} & |\ OH\ \ H\ | & \\ CH_2 - & \dot{C} - & \dot{C}HOH; \\ |\overline{\dot{O}H\ \ H}| & & \end{matrix}$$

здѣсь долженъ былъ бы получиться $CH_2{=}C{=}CHOH$, который однако сейчасъ же переходитъ въ $CH_2{=}CH{\cdot}C^{H}_{O}$, акролеинъ (**136**).

Іодистый изопропилъ получается при приливаніи воды къ смѣси глицерина съ фосфоромъ и іодомъ. При этомъ, какъ промежуточный продуктъ, образуется пропиленъ $CH_3{\cdot}CH{=}CH_2$, который и выдѣляется на самомъ дѣлѣ, если въ смѣси нѣтъ большого избытка HJ.

Присоединяя HJ (образующійся изъ іода, фосфора и воды) пропиленъ даетъ іодистый изопропилъ:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2+HJ{=}CH_3\text{-}CHJ\text{-}CH_3.$$

Дѣйствіе глицерина на щавелевую кислоту представляетъ обычный способъ полученія муравьиной кислоты (**88**). Мы только что сказали, что при совмѣстномъ нагрѣваніи этихъ веществъ выдѣляется CO_2 и образуется муравьинокислый эфиръ глицерина. Изъ послѣдняго получается при обмыливаньи муравьиная кислота и снова образуется глицеринъ. Очень цѣлесообразно производить это обмыливанье прибавленіемъ новыхъ количествъ щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4+2H_2O$), кристаллизаціонная вода которой производитъ расщепленіе сложнаго эфира; муравьиная кислота отгоняется. Возстановленный при этомъ глицеринъ съ новой порціей щавелевой кислоты снова даетъ моноформинъ (т. е. муравьинокислый сложный глицериновый эфиръ), который прибавленіемъ новой порціи щавелевой кислоты снова обмыливается и т. д., такъ что при помощи нѣкотораго количества глицерина можно перевести въ муравьиную кислоту неограниченное количество щавелевой кислоты.

159. Глицеринъ въ формѣ сложныхъ эфировъ встрѣчается въ природѣ въ очень большихъ количествахъ (глицериды). Животные и растительные жиры и масла суть глицериды высшихъ жирныхъ и олеиновой кислотъ. Изъ этого матеріала обмыливаньемъ получаютъ глицеринъ и жирныя кислоты (**91**, **105**).

Обратно, жиры могутъ быть получены изъ глицерина и жирныхъ кислотъ синтетическимъ путемъ. Напримѣръ, тристеаринъ получается нагрѣваніемъ глицерина съ избыткомъ стеариновой кислоты при 200° до тѣхъ поръ, пока совершенно не прекратится выдѣленіе паровъ воды.

Многіе жиры горкнутъ, т. е. послѣ долгаго храненія пріобрѣтаютъ своеобразный непріятный запахъ и вкусъ. Это обусловливается окисляющимъ дѣйствіемъ воздуха, усиливаемымъ дѣйствіемъ свѣта. Изъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ тогда образуются другія съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, которыя и обладаютъ непріятнымъ запахомъ и вкусомъ.

160. Глицеринъ примѣняется для многихъ техническихъ цѣлей, главнымъ образомъ для полученія нитроглицерина. Послѣднее названіе невѣрно, такъ какъ это важное взрывчатое вещество представляетъ собою азотнокислое соединеніе глицерина:

$$\begin{array}{l} CH_2O\text{-}NO_2 \\ | \\ CHO\text{-}NO_2 \\ | \\ CH_2O\text{-}NO_2 \end{array}$$

и слѣдовательно вовсе не нитросоединеніе (**75**). При обмыливаньи щелочами нитроглицеринъ даетъ глицеринъ и азотнокислую соль металла.

Нитроглицеринъ получается при обработкѣ глицерина смѣсью концентрированной сѣрной кислоты съ дымящейся азотной, взятыхъ въ опредѣленномъ отношеніи, при сильномъ охлажденіи. Если по истеченіи нѣкотораго времени вылить полученную при реакціи смѣсь въ воду, то нитроглицеринъ выдѣляется въ видѣ густой маслянистой жидкости, очищаемой промываніемъ ея водою. Въ совершенно чистомъ видѣ нитроглицеринъ самъ собою не разлагается. Онъ обладаетъ слабымъ запахомъ и производитъ легкую головную боль.

Жидкій нитроглицеринъ не годится для техническихъ цѣлей. Поэтому его смѣшиваютъ съ пескомъ и получаютъ такимъ образомъ тѣстообразную массу, динамитъ, состоящую обыкновенно изъ 75% нитроглицерина и 25% песку. Растворенiемъ нѣсколькихъ процентовъ коллодіевой ваты (см. целлюлоза) въ нитроглицеринѣ получаютъ эластичную массу, гремучій студень, который имѣетъ предъ динамитомъ то преимущество, что послѣ взрыва не оставляетъ послѣ себя никакихъ твердыхъ остатковъ. Взрывъ динамита происходитъ очень быстро; поэтому онъ совершенно непримѣнимъ для стрѣльбы изъ ружей, такъ какъ они не смогутъ выдержать развиваемое имъ быстро повышающееся давленіе. Онъ дѣйствуетъ, какъ говорятъ, „бризантно"—дробящимъ образомъ.

3. Четырех- и болѣе атомные спирты.

161. Эритритъ $CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$ является единственнымъ четырехатомнымъ спиртомъ, встрѣчающимся въ природѣ въ свободномъ состояніи. При нагрѣваніи этого спирта съ іодистымъ водородомъ получается нормальный вторичный іодистый бутилъ:

$$CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\cdot CH_3;$$

слѣдовательно, спиртъ этотъ имѣетъ нормальную цѣпь.

Изъ пятиатомныхъ спиртовъ слѣдуетъ указать на арабитъ и ксилитъ, представляющіе стереоизомеры. То же самое приходится сказать и о двухъ шестиатомныхъ спиртахъ дулцитѣ и маннитѣ, которые оба встрѣчаются въ природѣ. Формула ихъ $C_6H_{14}O_6$. Всѣ они, какъ это показываетъ ихъ реакція возстановленія іодистымъ водородомъ, имѣютъ нормальную углеродную цѣпь, такъ какъ при этомъ получаются, какъ и у эритрита, нормальныя вторичныя галоидопроизводныя. Искусственнымъ путемъ эти спирты могутъ быть получены возстановленіемъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ и кетоновъ. Почему ихъ считаютъ стереоизомерами, будетъ доказано позже (**219**). Здѣсь мы удовольствуемся замѣчаніемъ, что въ этихъ многоатомныхъ спиртахъ существуютъ асимметричные атомы углерода, которые въ нижеслѣдующихъ формулахъ напечатаны курсивомъ.

$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$
арабитъ и ксилитъ

$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.
дульцитъ и маннитъ

Спирты высшей атомности обладаютъ общимъ свойствомъ препятствовать осажденію солей мѣди, желѣза и пр. при усредненіи растворовъ ѣдкими щелочами. Напримѣръ, растворъ сѣрнокислой мѣди, смѣшанный съ глицериномъ, не даетъ отъ ѣдкаго кали осадка гидрата окиси мѣди. Это покоится на замѣщеніи водорода гидроксильной группы въ спиртѣ металломъ, вслѣдствіе чего получается растворимое металлическое соединеніе. Слѣдовательно, кислотныя свойства гидроксила, почти совершенно отсутствующія у одноатомныхъ спиртовъ, значительно усиливаются при накопленіи такихъ группъ въ молекулѣ. Способность образовывать такія металлическія соединенія присуща не только многоатомнымъ спиртамъ, но и многимъ другимъ тѣламъ, содержащимъ нѣсколько гидроксильныхъ группъ.

IV. Многоатомныя соединенія, содержащія галоидныя, гидроксильныя, нитро- или амидогруппы.

162. Изъ многочисленныхъ соединеній, относящихся сюда, мы разсмотримъ лишь нѣкоторыя. Вообще о нихъ можно сказать, что ихъ химическій характеръ опредѣляется тѣмъ, какую изъ вышеназванныхъ группъ они содержатъ.

Соединенія, у которыхъ гидроксильная группа и галоидъ стояли бы у одного и того же атома углерода, неизвѣстны.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда нужно ожидать ихъ образованія, сейчасъ же происходитъ отщепленіе галоидоводорода, и получаются альдегиды или кетоны. Но мы уже много разъ видѣли, что производныя предѣльныхъ углеводородовъ производятся отъ соединеній, которыя сами по себѣ неизвѣстны, напримѣръ, отъ ортоэфировъ (**155**). Такъ же и здѣсь: тогда какъ соединенія $R{-}HC\begin{matrix} / Cl \\ \backslash OH \end{matrix}$ неизвѣстны, существуютъ тѣла типа $R{-}HC\begin{matrix} / Cl \\ \backslash OC_nH_{2n+1} \end{matrix}$. Это хлоропроизводныя эфировъ. Если въ этиловый эфиръ пропускать хлоръ при охлажденіи и въ темнотѣ (во избѣжаніе взрыва), то водородъ замѣщается хлоромъ; однозамѣщенный продуктъ имѣетъ строеніе:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3,$$

что можно доказать разложенiемъ его при помощи сѣрной кислоты; именно, при этомъ присоединяется одна частица воды и получается спиртъ, альдегидъ и соляная кислота:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ \diagup O \\ CH_3\cdot CHCl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ HO \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5\cdot OH \\ + \\ CH_3\cdot CH\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = CH_3\cdot CHO + HCl.$$

Соединенiя съ галоидомъ и гидроксиломъ у различныхъ атомовъ углерода получаютъ частичнымъ замѣщенiемъ гидроксиловъ въ многоатомныхъ спиртахъ галоидомъ. Такiя соединенiя вообще обозначаютъ названiемъ галоидгидриновъ. Двухлоргидринъ глицерина $C_3H_5\begin{matrix} Cl_2 \\ (OH) \end{matrix}$ получаютъ, насыщая растворъ глицерина въ уксусной кислотѣ хлороводородомъ. Онъ имѣетъ симметричную формулу:

$$CH_2Cl\cdot CHOH\cdot CH_2Cl,$$

такъ какъ получаемое при этомъ вещество отличается отъ двухлоргидрина, получаемаго присоединенiемъ хлора къ аллиловому спирту и который вслѣдствiе этого долженъ имѣть формулу:

$$CH_2OH\cdot CHCl\cdot CH_2Cl.$$

При обработкѣ двухлоргидрина ѣдкимъ кали получается эпихлоргидринъ, который выражаютъ формулой:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CH_2Cl. \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix}$$

Динитросоединенiя съ двумя нитрогруппами у одного углероднаго атома получаютъ дѣйствiемъ азотистокислаго калiя на первичное бромнитропроизводное:

$$CH_3\cdot CHBrNO_2 + KNO_2 = CH_3\cdot CH(NO_2)_2 + KBr.$$

Эти первичныя динитросоединенiя имѣютъ характеръ кислотъ (**291**), такъ какъ водородъ, стоящiй у того же углероднаго атома, съ которымъ связаны и нитрогруппы, очень легко замѣщается металломъ.

Дiамины, въ которыхъ обѣ амидныя группы стоятъ у различныхъ атомовъ углерода, получаются при гнiенiи мяса и т. д.; они извѣстны вмѣстѣ съ другими получающимися при этомъ основными веществами подъ названiемъ птомаиновъ. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать кадаверинъ (пентаметилендiаминъ) $NH_2CH_2(CH_2)_3\cdot CH_2NH_2$. и путресцинъ (тетраметилендiаминъ) $NH_2CH_2\cdot(CH_2)_2\cdot CH_2NH_2$. Эти соединенiя могутъ быть получены синтетически, при чемъ можетъ быть установлена ихъ формула строенiя.

Для синтеза, напримѣръ, пентаметилендіамина исходятъ изъ двубромистаго триметилена, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, который при обработкѣ ціанистымъ каліемъ даетъ ціанистый триметиленъ:

$$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Это вещество возстановляется натріемъ въ кипящемъ спиртѣ, при чемъ обѣ ціанистыя группы переходятъ въ CH_2NH_2 (**85**), т. е. получается діаминъ:

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CN \end{array} \cdot \qquad \begin{array}{c} CH_2NH_2 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} .$$

Если солянокислую соль пентаметилендіамина нагрѣть, то онъ отдаетъ одну молекулу амміака и переходитъ въ пиперидинъ, который обладаетъ свойствами вторичнаго насыщеннаго амина. Поэтому (и на основаніи другихъ причинъ, см. п. **397**) ему даютъ слѣдующую кольцеобразную формулу строенія:

$$CH_2 \begin{cases} CH_2—CH_2NH_2 \\ CH_2—CH_2NH_2 \end{cases} —NH_3 = CH_2 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} > NH.$$

Пиперидинъ.

Тетра- и триметилендіаминъ даютъ при нагрѣваніи аналогичныя соединенія съ замкнутой цѣпью, но труднѣе, чѣмъ пентаметилендіаминъ; этилендіаминъ, напротивъ, такихъ соединеній не даетъ.

Тѣло, одновременно являющееся спиртомъ и аминомъ, холинъ $C_5H_{15}O_2N$ слѣдуетъ упомянуть вслѣдствіе его физіологическаго значенія; онъ очень распространенъ въ растительномъ мірѣ. Его строеніе устанавливается на основаніи синтеза его изъ триметиламина и окиси этилена въ водномъ растворѣ:

$$(CH_3)_3N + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 \cdot CH_2} + OHH = (CH_3)_3N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2OH \\ OH \end{cases} .$$

Холинъ является составной частью очень сложныхъ соединеній, названныхъ лецитинами, которыя содержатся въ мозгу, въ яичныхъ желткахъ, во многихъ кислотахъ и т. д. Они состоятъ изъ глицериноваго эфира фосфорной кислоты (глицеринофосфорной кислоты), который по гидроксильнымъ группамъ этерификованъ пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотами и у котораго съ остаткомъ фосфорной кислоты связанъ холинъ. Существуютъ различные лецитины, вѣроятно, и такіе, которые содержатъ въ своей молекулѣ не одну только изъ названныхъ кислотъ, а больше. Въ природѣ всегда встрѣчаются смѣси. При обработкѣ баритовой водой онѣ распадаются на холинъ, названныя жирныя кислоты и глицериновый эфиръ фосфорной кислоты. Эфиръ этотъ, согласующійся съ формулой:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2O \cdot PO(OH)_2 \end{array} ,$$

средній углеродный атомъ которой асимметриченъ, оптически активенъ. Лецитинъ, который тоже оптически активенъ, имѣлъ бы тогда формулу:

$$
\begin{array}{l}
CH_2OR \\
| \\
COHR_1 \quad OH \\
| \qquad\quad / \\
CH_2O\text{-}PO \\
\qquad\quad \backslash OCH_2CH_2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad N{<}^{OH}_{(CH_3)_3}
\end{array}
$$

(гдѣ R и R_1—остатки жирныхъ кислотъ). Лецитины легко растворяются въ спиртѣ и трудно—въ эфирѣ. Они даютъ соли какъ съ кислотами, такъ и со щелочами, что и выражается данной структурной формулой.

Многоосновныя кислоты.

Предѣльныя двухосновныя кислоты, $C_nH_{2n-2}O_4$.

163. Изъ большого количества изомерныхъ кислотъ $C_nH_{2n}(COOH)_2$ съ различными положеніями карбоксильныхъ группъ, которыя возможны по теоріи, по многимъ причинамъ наиболѣе важными являются тѣ, въ которыхъ карбоксильныя группы находятся у конечныхъ атомовъ углерода, т. е. ω-ω'-кислоты (**154**). Поэтому преимущественно онѣ и должны быть разсмотрѣны.

Обычный способъ полученія двухосновныхъ кислотъ данъ уже способомъ полученія кислотъ одноосновныхъ. Такъ, онѣ получаются окисленіемъ соотвѣтствующихъ гликолей и альдегидовъ и обмыливаньемъ динитриловъ; но все же для многихъ изъ этихъ кислотъ даны особые способы образованія.

Физическія и химическія свойства.

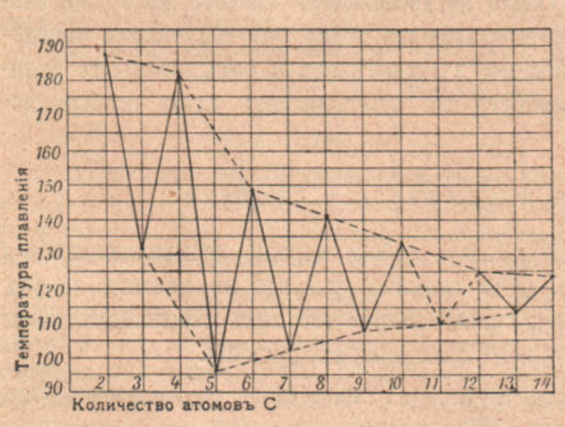
164. Эти кислоты представляютъ собою хорошо кристаллизующіяся тѣла. Члены болѣе чѣмъ съ тремя атомами углерода въ частицѣ могутъ перегоняться безъ разложенія; однако многіе изъ нихъ отщепляютъ воду, если перегонка производится при атмосферномъ давленіи.

Точка плавленія членовъ этого ряда проявляетъ тѣ же особенности, что и у предѣльныхъ кислотъ (**87**), именно, что члены съ четнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ имѣютъ высшую точку плавленія, чѣмъ ближайшіе сосѣдніе члены съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода:

Названіе	Формула	Точка плавл.	100 вѣсовыхъ частей воды растворяютъ
Щавелевая кисл.	$CO_2H{\cdot}CO_2H$	189° безводная	10,2 вѣсов. част. при 20°
Малоновая	$CO_2H{\cdot}CH_2CO_2H$	132°	139,37 „ „ „ 15
Янтарная	$CO_2H{\cdot}(CH_2)_2CO_2H$	182	5,14 „ „ „ 14,5
Глютаровая	$CO_2H(CH_2)_3{\cdot}CO_2H$	98	80,3 „ „ „ 14
Адипиновая	$CO_2H(CH_2)_4CO_2H$	153	1,44 „ „ „ 15
Пимелиновая	$CO_2H(CH_2)_5CO_2H$	105	4,1 „ „ „ 20
Пробковая	$CO_2H(CH_2)_6CO_2H$	141	0,142 „ „ „ 15,5
Азелаиновая	$CO_2H(CH_2)_7CO_2H$	107,5	
Себаиновая	$CO_2H(CH_2)_8CO_2H$	134,5	0,1 „ „ „ 17
Нонандикарбоновая	$CO_2H{\cdot}(CH_2)_9{\cdot}CO_2H$	110	
Декаметилендикарбоновая	$CO_2H{\cdot}(CH_2)_{10}CO_2H$	125	
Брассиловая	$CO_2H{\cdot}(CH_2)_{11}CO_2H$	112	
Додекаметилендикарбоновая	$CO_2H(CH_2)_{12}CO_2H$	123	

Изъ нижеприведенной таблицы графическаго изображенія точекъ плавленія (фиг. 33), ясно видно, что точки плавленія кислотъ съ четнымъ и нечетнымъ числомъ атомомовъ углерода въ частицѣ все болѣе и болѣе сближаются по мѣрѣ увеличенія числа атомовъ углерода въ частицѣ.

Особенность подобнаго рода проявляютъ и нѣкоторыя другія физическія постоянныя этихъ кислотъ; что касается ихъ растворимости въ водѣ, то она видна изъ послѣдняго столбца таблицы. Растворимость кислотъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ гораздо больше растворимости кислотъ съ четнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ и падаетъ (какъ всегда) съ возрастаніемъ ихъ числа какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ ряду.



Фиг. 33. Точки плавленія кислотъ $C_nH_{2n-2}O_4$

Щавелевая кислота гораздо сильнѣе высшихъ гомологовъ, что видно по ихъ постояннымъ диссоціаціи. Именно *K* для щавелевой кислоты около 10,0, для малоновой—0,163, для янтарной—0,0065; у остальныхъ кислотъ эта постоянная имѣетъ

величины, которыя съ увеличенiемъ числа атомовъ углерода въ частицѣ становятся все меньше, но представляютъ величины того же порядка, что и у только что названной послѣдней кислоты.

По мѣрѣ того, какъ карбоксильныя группы отодвигаются другъ отъ друга, кислоты становятся все слабѣе.

Щавелевая кислота $C_2H_2O_4+2H_2O$.

165. Между щавелевой и муравьиной кислотами существуетъ генетическая зависимость; можно получить какъ муравьиную кислоту изъ щавелевой, такъ и наоборотъ—щавелевую изъ муравьиной. Если нагрѣть муравьинокислый калiй или натрiй, то изъ сплавленной массы выдѣляется водородъ и образуется калiевая или натрiевая соль щавелевой кислоты:

$$\begin{array}{l} KOOC\,H \\ KOOC\,H \end{array} = \begin{array}{l} KOOC \\ KOOC \end{array} + H_2.$$

Обратный переходъ отъ щавелевой кислоты къ муравьиной, обычный способъ полученiя муравьиной кислоты, описанъ уже въ п. **157**.

Щавелевая кислота получается окисленiемъ органическихъ соединенiй азотной кислотой; она получается, напримѣръ, при нагрѣванiи сахара съ азотной кислотой. Технически она получается сплавленiемъ опилокъ съ ѣдкимъ кали. Какъ промежуточный продуктъ, при этомъ получается соль муравьиной кислоты, которая при дальнѣйшемъ нагрѣванiи, выдѣляя водородъ, переходитъ въ соль щавелевой кислоты. Послѣ охлажденiя плавъ выщелачивается водою и къ полученному щелоку прибавляется известковое молоко (гидратъ окиси кальцiя), при чемъ выпадаетъ щавелевокислый кальцiй, который при разложенiи сѣрной кислотой даетъ свободную щавелевую кислоту.

Другими способами полученiя щавелевой кислоты, представляющими теоретическiй интересъ, являются—дѣйствiе углекислоты на калiй или натрiй при температурѣ около 360° и обмыливанье цiана CN-CN (**251**).

Щавелевая кислота содержится во многихъ растенiяхъ, преимущественно въ кислицѣ (oxalis acetosella) и щавелѣ (rumex acetosa) въ видѣ кислой калiевой соли, въ большинствѣ же растенiй въ видѣ щавелевокислаго кальцiя. Она кристаллизуется съ двумя частицами кристаллизацiонной воды, которая уже при 30° начинаетъ медленно выдѣляться. Безводная кислота можетъ возгоняться при осторожномъ нагрѣванiи, но если нагрѣвать слишкомъ сильно, то она разлагается на CO, CO_2 и H_2O. Такое же разложенiе происходитъ, если растворъураниловощавелевой соли подвергнуть дѣйствiю солнечнаго свѣта; при этомъ происходитъ сильное выдѣ-

леніе газовъ, состоящихъ изъ CO_2+CO. Эти же продукты разложенія получаются при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой. Скорость этого разложенія находится въ сильной зависимости отъ ничтожныхъ количествъ воды въ концентрированной сѣрной кислотѣ и именно здѣсь мы видимъ тотъ рѣдкій случай, что вода вредно вліяетъ на ходъ реакцій. Щавелевая кислота очень легко окисляется: ея способность окисляться подъ дѣйствіемъ хамелеона находитъ примѣненіе въ количественномъ анализѣ; одна частица щавелевой кислоты требуетъ для своего окисленія одинъ атомъ кислорода:

$$C_2H_2O_4+O = 2CO_2+H_2O.$$

Изъ солей щавелевой кислоты въ водѣ растворимы только соли щелочныхъ металловъ. Какъ кислота двухосновная, щавелевая кислота можетъ образовать кислыя и среднія соли. Извѣстны и такія соли, которыя образуются соединеніемъ одной частицы кислой соли съ частицею кислоты. Именно такой солью является кисличная соль $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Извѣстны многочисленныя двойныя соли щавелевой кислоты; изъ нихъ большинство солей щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ и примѣняются при электролитическомъ анализѣ.

Изъ двойныхъ солей слѣдуетъ упомянуть о желѣзистощавелевой соли калія, растворъ которой окрашенъ въ желтый цвѣтъ, оттого что онъ содержитъ сложный іонъ, вѣроятно $[Fe(C_2O_4)_2]''$, такъ какъ самъ іонъ желѣза сообщаетъ своимъ растворамъ слабое зеленое окрашиванье. Эта соль обладаетъ большой возстановительной способностью и употребляется въ фотографіи, какъ проявитель.

Не менѣе важна желѣзощавелевая соль калія $K_3Fe(C_2O_4)_3$, которая растворяется въ водѣ съ зеленымъ окрашиваньемъ и поэтому, вѣроятно, содержитъ сложный іонъ $[Fe(C_2O_4)_3]'''$. Водный растворъ на солнечномъ свѣтѣ быстро возстановляется:

$$2K_3Fe(C_2O_4)_3=2K_2Fe(C_2O_4)_2+K_2C_2O_4+2CO_2.$$

Этимъ свойствомъ пользуются въ платинотипіи. Именно, если наложить фотографическій негативъ на бумагу, содержащую эту двойную соль, то на тѣхъ мѣстахъ, гдѣ дѣйствуетъ свѣтъ, произойдетъ возстановленіе въ желѣзную соль. Если затѣмъ погрузить эту бумагу въ растворъ платины, то металлъ осядетъ только на тѣхъ мѣстахъ ея, гдѣ есть желѣзистощавелевая соль.

Изъ производныхъ щавелевой кислоты заслуживаетъ упоминанія кристаллическій сложный диметиловый эфиръ съ точкою плавленія 54°, употребляемый для полученія чистаго метиловаго спирта; перекристаллизаціей его можно легко очистить и затѣмъ обмыливаньемъ получить метиловый спиртъ. Сложный діэтиловый эфиръ жидокъ. Оба эфира получаются очень легко перегонкой раствора безводной щавелевой кислоты въ соотвѣтствующемъ спиртѣ.

Діамидъ $H_2NOC\text{-}CONH_2$, оксамидъ, представляетъ собою тѣло, почти нерастворимое въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, которое выдѣляется при приливаніи амміака къ раствору діэтилщавелеваго эфира въ видѣ кристаллическаго осадка.

Монамиды двухосновныхъ кислотъ носятъ названіе аминокислотъ. Монамидъ щавелевой кислоты $CONH_2$-COOH называется слѣдовательно оксаминовой кислотой. Она представляетъ собою кристаллическую массу, трудно растворимую въ холодной водѣ и нерастворимую въ спиртѣ.

Малоновая кислота, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

166. Строеніе этой кислоты дается синтезомъ ея изъ хлоруксусной кислоты. Послѣдняя при кипяченіи съ ціанистымъ каліемъ даетъ ціануксусную кислоту, которая въ свою очередь при обмыливаньи нитрильной группы переходитъ въ малоновую:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \cdot COOH\end{matrix} \rightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \cdot COOH\end{matrix} \rightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \cdot COOH.\end{matrix}$$

Малоновая кислота очень легко растворяется въ водѣ (см. таблицу въ п. **164**). Нагрѣтая немного выше точки плавленія, она даетъ частицу CO_2 и переходитъ въ уксусную кислоту:

$$COOH\text{-}CH_2|\overline{COO}|H = CH_3\text{-}COOH + CO_2.$$

Опытъ показываетъ, что всѣ соединенія, содержащія двѣ карбоксильныхъ группы у одного и того же атома углерода, отщепляютъ при нагрѣваніи частицу CO_2.

Изъ сложныхъ эфировъ малоновой кислоты важнѣе другихъ діэтиловый эфиръ, такъ какъ онъ служитъ для многихъ синтезовъ.

Онъ представляютъ собою жидкость съ слабымъ запахомъ, кипитъ при 198° и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,061 при 15°. При дѣйствіи натрія выдѣляется водородъ и получается твердая масса, при чемъ одинъ атомъ водорода малоноваго эфира замѣщается натріемъ. Это соединеніе имѣетъ строеніе:

$$CHNa\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix},$$

что можно видѣть при дѣйствіи галоидопроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ. Именно при этомъ получается галоидная соль натрія и сложный эфиръ, который при обмыливаньи даетъ гомологъ малоновой кислоты, напримѣръ:

$$C_2H_5|\overline{J + Na}|CH(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5\text{-}CH(CO_2C_2H_5)_2 + JNa.$$

Если вмѣсто одного атома натрія на молекулу малоновоэтиловаго эфира дѣйствуютъ два атома, то обмѣниваются два атома водорода—и всегда изъ метиленной группы; дѣйствуя на полученное двунатріевое соединеніе двумя частицами іодопроизводнаго предѣльнаго углеводорода, мы можемъ замѣнить атомы натрія предѣльными углеводородными радикалами и при обмыливаньи снова получимъ гомологъ малоновой кислоты:

$$\begin{array}{l}CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}\,\boxed{Na_2 + 2J}\,C_2H_5 = 2NaJ + \dot{C}(C_2H_5)_2 \\ \dot{C}O_2C_2H_5 \qquad\qquad\qquad CO_2C_2H_5\end{array}$$

Такимъ путемъ можно ввести и различные углеводородные радикалы. Если например однонатріевое соединеніе малоноваго эфира обработать сначала іодметиломъ, то получится эфиръ метилмалоновой кислоты. Онъ снова даетъ натріевое производное, которое при дѣйствіи іод-этила даетъ метилэтилмалоновый эфиръ.

Какъ видно изъ этихъ примѣровъ, исходя изъ малоноваго эфира, можно получить большое количество двухосновныхъ кислотъ. Такъ какъ всѣ эти кислоты содержатъ двѣ карбоксильныя группы, соединенныя съ однимъ и тѣмъ же атомомъ углерода, и имѣютъ общее съ малоновой кислотой свойство выдѣлять при нагрѣваніи немного выше ихъ точки плавленія углекислоту, то синтезъ эфировъ малоновой кислоты можетъ также служить и для полученія одноосновныхъ кислотъ. Такъ, напримѣръ, при нагрѣваніи метилэтилмалоновой кислоты, при отщепленіи CO_2, получается метилэтилуксусная кислота, структура которой согласуется съ активной валеріановой кислотой (**51**):

$$\begin{array}{l}\quad COOH \qquad\qquad COOH \\ CH_3\text{-}\dot{C}\text{-}C_2H_5 = CH_3\text{-}\dot{C}\text{-}C_2H_5 + CO_2. \\ \quad \dot{C}O_2H \qquad\qquad \dot{H}\end{array}$$

На практикѣ ее раздѣляютъ на два активные изомера.

Слѣдовательно, эфиры малоновой кислоты представляютъ прекрасный исходный матеріалъ для синтеза сложныхъ кислотъ, и примѣры этого мы еще увидимъ.

Практическій способъ синтеза сложныхъ эфировъ малоновой кислоты. Работу ведутъ почти всегда по слѣдующему рецепту: сложный эфиръ малоновой кислоты смѣшивается съ 1 эквивалентомъ этилата натрія въ 10%-омъ спиртовомъ растворѣ. Къ этой смѣси прибавляютъ 1 граммъ-молекулу даннаго іодопроизводнаго предѣльнаго углеводорода и нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока жидкость не перестанетъ давать щелочную реакцію. Затѣмъ отгоняютъ спиртъ, а къ остатку прибавляютъ воды, при чемъ NaJ растворяется, и замѣщенный малоновый эфиръ выдѣляется въ видѣ маслянистой жидкости, такъ что его можно при помощи дѣлительной воронки отдѣлить отъ остальной жидкости. Иногда водный растворъ выщелачивается эфиромъ, эфирный растворъ высушивается хлористымъ кальціемъ, эфиръ отгоняется и въ заключеніе продуктъ очищается перегонкой.

Если нужно ввести два одинаковыхъ углеводородныхъ радикала, то берутъ 2 эквивалента этилата натрія и 2 граммъ-молекулы іодопроизводнаго углеводорода: если должны быть введены двѣ различныхъ группы, то операцію ведутъ послѣдовательно два раза.

Закись углерода. При медленной перегонкѣ малоноваго эфира надъ пятиокисью фосфора, нагрѣтой до 300°, происходитъ слѣдующая реакція разложенія:

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = 2C_2H_4 + 2H_2O + C_3O_2.$$

Соединенiе по этому способу полученiя должно имѣть строенiе $C\langle^{CO}_{CO}$.

Это газъ съ чрезвычайно рѣзкимъ запахомъ, конденсирующiйся въ жидкость, кипящую при $+7^0$. Съ водою быстро даетъ снова малоновую кислоту. Поэтому закись углерода должна разсматриваться, какъ двойной ангидридъ малоновой кислоты. Ея

дѣйствительный ангидридъ $CH_2\langle^{CO}_{CO}\rangle O$, который аналогиченъ ангидридамъ кислотъ, гомологичныхъ малоновой кислотѣ, до сихъ поръ неизвѣстенъ.

Янтарная кислота $COOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$.

167. Эта кислота кристаллизуется и плавится при 182^0. Въ холодной водѣ она растворима мало (см. таблицу въ п. **164**), содержится въ янтарѣ, бурыхъ угляхъ и во многихъ растенiяхъ. Синтетически получается слѣдующимъ образомъ:

1) Изъ бромистаго этилена. При обработкѣ цiанистымъ калiемъ онъ переходитъ въ цiанистый этиленъ $NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$, который при обмыливаньи даетъ янтарную кислоту.

2) Изъ малоновой кислоты. Мононатрiевое производное малоноваго эфира смѣшивается съ сложнымъ хлоруксуснымъ эфиромъ, при чемъ получается сложный эфиръ этантрикарбоновой кислоты:

$$(CO_2C_2H_5)_2\text{-}CH\boxed{Na + Cl}CH_2\text{-}COOC_2H_5 =$$
$$NaCl + (CO_2C_2H_5)_2CH\cdot CH_2CO_2C_2H_5.$$

Получаемая обмыливаньемъ этого эфира этантрикарбоновая кислота при нагрѣванiи немного выше ея точки плавленiя отщепляетъ CO_2 и даетъ янтарную кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}COOH \\ \boxed{CO_2}H\text{-}CH\text{-}COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{array} + CO_2.$$

Электросинтезъ двухосновныхъ и другихъ кислотъ.

168. Если эфирная соль двухосновной кислоты въ водномъ растворѣ подвергается дѣйствiю электрическаго тока, то iонъ металла стремится къ катоду, а iонъ кислоты—къ аноду:

Анiонъ	Катiонъ
$C_2H_5OOC\cdot CH_2\cdot COO$	K.

Калiй-этилмалоновый эфиръ

Но этотъ анiонъ неустойчивъ; онъ распадается на CO_2 и $C_2H_5OOC\text{-}CH_2$—; два послѣднихъ остатка соединяются, вслѣдствiе чего въ данномъ случаѣ получается сложный эфиръ янтарной кислоты:

$$C_2H_5OOC\text{-}CH_2—CH_2\text{-}COOC_2H_5.$$

Диэтиловый эфиръ янтарной кисл.

Этимъ способомъ можно получать высшія двухосновныя кислоты изъ низшихъ.

При этомъ нужно брать анодъ очень маленькій, чтобы получить большую плотность тока; подъ плотностью тока подразумѣваютъ количество тока, приходящееся на единицу площади электрода. Такъ какъ концентрація аніоновъ, которые стремятся разрядиться у анода, эквивалентна силѣ тока (въ амперахъ), то большая плотность тока производитъ конечно накопленіе у анода большого количества разряженныхъ аніоновъ, которые вслѣдствіе этого легко могутъ вступить въ реакцію между собою.

Этотъ синтезъ двухосновныхъ кислотъ является обобщеніемъ синтеза, производившагося Кольбе еще на полстолѣтія раньше. Именно, онъ наблюдалъ, что растворъ уксуснокислаго калія при электролизѣ даетъ этанъ:

$$\begin{matrix} CH_3|CO_2|K \\ CH_3|CO_2|K \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Аніонъ Катіонъ

Кромѣ этого обобщенія электролиза Кольбе, сдѣлано еще много другихъ обобщеній, о которыхъ можно сказать лишь слѣдующее: если подвергнуть электролизу растворъ, содержащій соль одноосновной жирной кислоты и эфирную соль, то на анодѣ получается сложный эфиръ односновной кислоты:

$$CH_3|CO_2|K + K|O_2C|\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5.$$

уксуснокисл. кал.

Образованіе ангидридовъ двухосновныхъ кислотъ.

169. Щавелевая и малоновая кислоты неспособны образовать ангидриды (см. все же п. **166**); янтарная $C_4H_6O_4$ и глутаровая $C_5H_8O_4$ къ этому очень склонны.

Образованіе ангидрида состоитъ въ отщепленіи одной молекулы воды изъ одной молекулы двухосновной кислоты, что можетъ быть доказано опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса ангидридовъ:

$$\begin{matrix} CH_2-CO\,O|H \\ | \\ CH_2-CO|OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}O + H_2O$$

Ангидридъ янтарной кисл.

$$CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-CO|\,O\,H \\ CH_2-CO\,O|H \end{matrix} = CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Ангидридъ глутаровой кисл.

Раствореніемъ въ водѣ эти ангидриды довольно быстро снова превращаются въ двухосновныя кислоты.

Затѣмъ для янтарной кислоты извѣстенъ еще сукцинимидъ

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\Big> NH,$$

въ которомъ есть также замкнутая цѣпь углеродныхъ атомовъ. Его получаютъ при быстрой перегонкѣ янтарнокислаго аммонія. Слѣдовательно, если углеродная цѣпь состоитъ изъ четырехъ или пяти атомовъ, то конечные атомы ея легко вступаютъ въ реакцію между собою: при болѣе короткой цѣпи взаимодѣйствіе происходитъ труднѣе или вовсе не имѣетъ мѣста. Аналогичныя явленія мы уже встрѣчали (**156**) при отщепленіи воды отъ **ωω'**-гликолей и (**161**) при отщепленіи амміака отъ **ωω'**-діаминовъ. Вообще эта реакція идетъ очень легко при углеродной цѣпи изъ четырехъ или пяти атомовъ и не идетъ (или ведетъ къ образованію очень неустойчивыхъ соединеній), если цѣпь короче. Дальше мы найдемъ еще много примѣровъ, подтверждающихъ это положеніе. Мы сможемъ довольно удовлетворительно объяснить это замѣчательное явленіе, если допустимъ, что оно обусловливается направленіемъ единицъ сродства въ пространствѣ.

Въ п. **53** мы исходили изъ того, что четыре единицы сродства угле-

Фиг. 34.

Фиг. 35.

Фиг. 36.

Фиг. 37.

роднаго атома направлены къ угламъ правильнаго тетраэдра, въ центрѣ

котораго находится атомъ углерода. Если два углеродныхъ атома связаны другъ съ другомъ, то можно представить, что единица сродства одного атома, будучи продолжена, совпадаетъ съ направленіемъ единицы сродства другого атома (фиг. 34). Если мы имѣемъ цѣпь изъ трехъ и болѣе атомовъ, то расположеніе ихъ единицъ сродства въ пространствѣ представится фигурами 35, 36 и 37.

Изъ фигуры 36 видно, что конечныя единицы сродства нормальной цѣпи изъ четырехъ углеродныхъ атомовъ приближаются другъ къ другу, и что приближеніе это еще больше въ цѣпи изъ пяти атомовъ (фиг. 37). Поэтому оба конечные атома углерода имѣютъ возможность вступить въ реакцію между собою.

Извѣстны нѣкоторыя соединенія, какъ, напримѣръ, окись этилена съ замкнутой цѣпью изъ двухъ только атомовъ углерода: CH_2-CH_2.

$$\underbrace{CH_2-CH_2}_{O}$$

Фиг. 34 доказываетъ, что единицы сродства въ такомъ случаѣ должны сильно передвинуться изъ своего первоначальнаго положенія, чтобы замкнуть цѣпь. Опытъ показываетъ, что тѣла такого рода очень легко разлагаются вновь, какъ это и нужно было ожидать на основаніи „теоріи напряженія" Байера (**129**).

Обмыливанье сложныхъ эфировъ двухосновныхъ кислотъ.

Опытъ показалъ, что обмыливанье происходитъ постепенно, т. е. сначала образуется соль сложнаго эфира (эфирокислоты), а затѣмъ она подвергается дальнѣйшему обмыливанью. Особенно ясно видно это на малоновыхъ эфирахъ, при чемъ обмыливанье происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$\text{I}\quad CH_2\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + NaOH = CH_2\begin{cases}CO_2Na\\CO_2C_2H_5\end{cases} + C_2H_5OH,$$

Соль сложнаго эфира

$$\text{II}\quad CH_2\begin{cases}CO_2CNa\\CO_2C_2H_5\end{cases} + NaOH = CH_2\begin{cases}CO_2Na\\CO_2Na\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Реакціи I и II здѣсь рѣзко отличаются одна отъ другой, такъ какъ I протекаетъ приблизительно въ сто разъ быстрѣе II-й. Поэтому, если къ 1 мол. малоновой кислоты прилить 1 мол. NaOH (въ водномъ растворѣ), то очень быстро образуется эфирная соль, тогда какъ II реакція не идетъ. Этого не происходитъ при другихъ эфирахъ, такъ какъ разность скоростей I и II реакцій не такъ велика. Если, напр., прибавить къ 1 гр.-мол. NaOH 1 гр.-мол. янтарной кислоты, то главнымъ образомъ получается

эфирная соль, но вмѣстѣ съ тѣмъ и небольшое количество натріевой соли сукцина, при чемъ, конечно, часть эфира остается необмыленной.

Непредѣльныя двухосновныя кислоты.

170. Важнѣйшими кислотами этой группы являются фумаровая и малеиновая, обѣ имѣющія формулу $C_4H_4O_4$. Онѣ представляютъ собою объектъ многочисленныхъ изслѣдованій; на основаніи стереохимической теоріи удалось прійти къ удовлетворительному объясненію ихъ изомерныхъ отношеній.

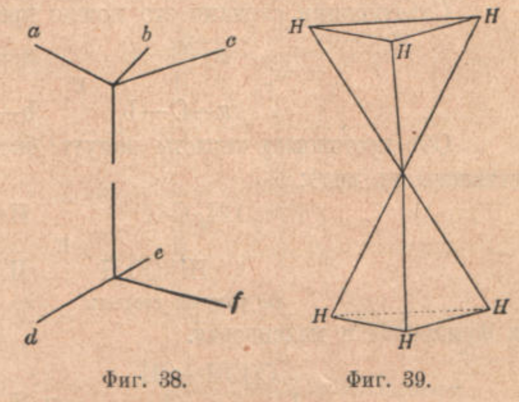
Фумаровая кислота находится во многихъ растеніяхъ; напротивъ, малеиновая еще не была найдена нигдѣ въ видѣ естественнаго продукта природы. Фумаровая кислота возгоняется при 200°, не плавясь, и трудно растворима въ водѣ; малеиновая плавится при 130° и очень легко растворяется въ водѣ.

Обѣ кислоты могутъ быть получены изъ яблочной кислоты $COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Смотря по способу нагрѣванія, получается та или другая кислота. Если температуру очень долго поддерживать около 140—150°, то главнымъ образомъ получается фумаровая кислота; если же, напротивъ, быстро и энергично нагрѣвать выше, то при отщепленіи воды получается ангидридъ малеиновой кислоты, который, присоединяя воду, снова легко превращается въ фумаровую кислоту. Этимъ для обѣихъ кислотъ дается одинаковая формула строенія:

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH = COOH \cdot CH = CH \cdot COOH.$$

$$|\dot{O}H\dot{H}|$$

Она подкрѣпляется еще тѣмъ обстоятельствомъ, что обѣ кислоты при обработкѣ амальгамой натрія и водою даютъ янтарную кислоту; присоединяя частицу HBr—даютъ монобромянтарную кислоту и при нагрѣваніи съ водою до высокой температуры обѣ переходятъ снова въ яблочную кислоту. Слѣдовательно, обѣимъ кислотамъ нужно приписать одинаковое строеніе $COOH \cdot CH{=}CH \cdot COOH$. Подобное изомерное видоизмѣненіе мы видѣли у кротоновой кислоты (**143**).



Фиг. 38. Фиг. 39.

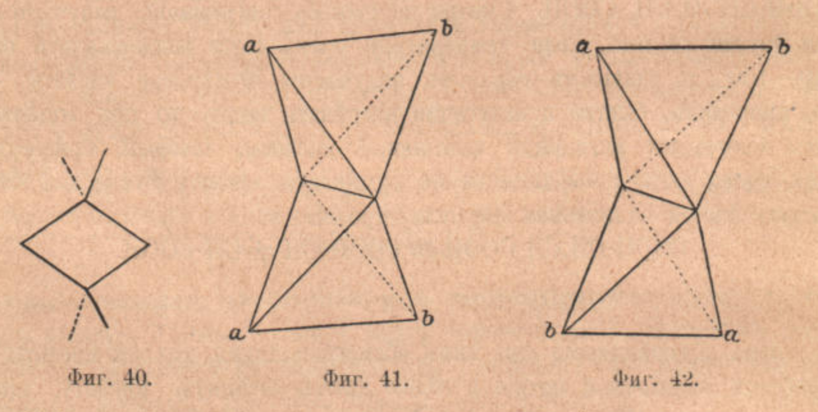
Разсмотримъ же теперь ближе, какъ объясняетъ стереохимія такія отношенія.

По п. **169** представимъ себѣ простую связь между двумя атомами углерода въ видѣ изображенія на фиг. 38.

Если вычертить полный тетраэдръ, то простая связь представится въ видѣ фиг. 39. Если затѣмъ допустимъ, что тетраэдры могутъ вращаться около простой связи, какъ около оси, то изомерія не можетъ быть объяснена различнымъ положеніемъ обоихъ тетраэдровъ по отношенію другъ къ другу; въ дѣйствительности такая изомерія въ соединеніяхъ C(*abc*)·C(*def*) не наблюдалась.

При двойной связи во взаимодѣйствіе вступаютъ четыре единицы сродства двухъ атомовъ углерода, что изображается фиг. 40 или фигурами 41 и 42. Свободное вращеніе тетраэдровъ одного относительно другого болѣе уже невозможно.

Легко видѣть, что расположеніе группъ *a* и *b* можетъ быть различно, такъ какъ на фиг. 41 одноименныя группы лежатъ по одну сторону, а на фиг. 42— на разныхъ.



Фиг. 40. Фиг. 41. Фиг. 42.

Слѣдующими схемами это можно представить проще:

```
a—C—b          a—C—b
  ||      и      ||     .
a—C—b          b—C—a
```

Обѣ кротоновыя кислоты могутъ быть соотвѣтственно этому представлены въ видѣ:

```
CH3·C·H             H·C·CH2
    ||        и       ||          ,
HC·CO2H             H C·CO2H
по разныя стороны   по одну сторону
```

а фумаровая и малеиновая:

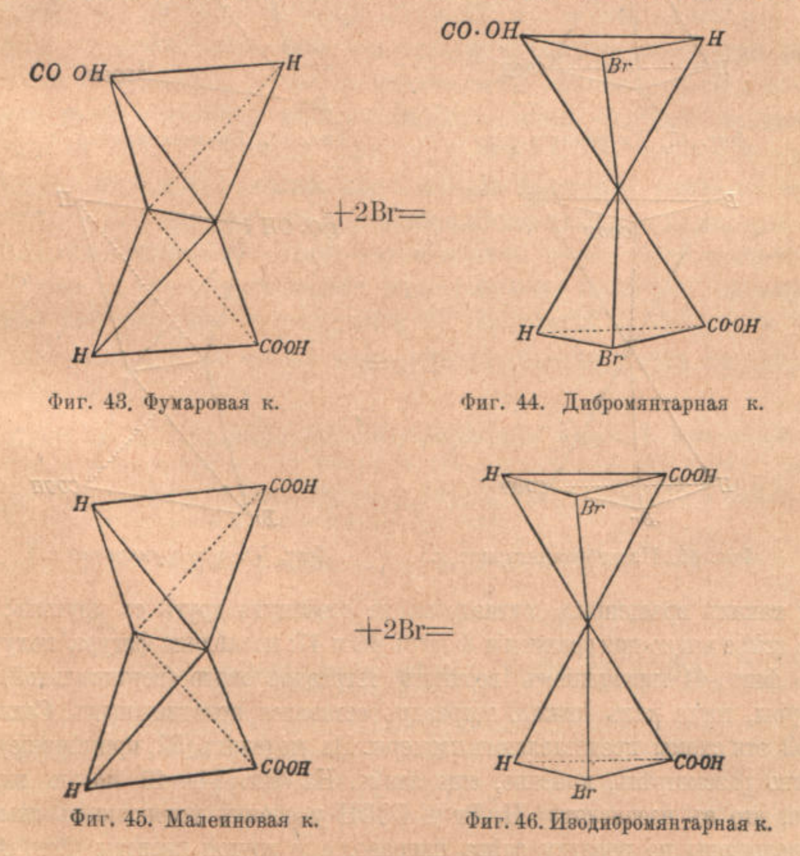
```
    COOH—CH              HC—COOH
I        ||       и II   ||           .
         HC—COOH         HC—COOH
по разныя стороны     по одну сторону
```

Теперь является вопросъ: которая изъ двухъ формулъ, I и II, выражаетъ одну и которая другую кислоту?

Малеиновая кислота способна образовать ангидридъ, фумаровая— нѣтъ. При разсмотрѣніи обѣихъ схемъ видно, что во II карбоксильныя группы стоятъ ближе другъ къ другу, въ I же, наоборотъ, на самомъ дальнемъ разстояніи одна отъ другой. Только въ кислотѣ съ формулою, гдѣ карбоксильныя группы стоятъ по одну сторону, онѣ могутъ вступить во взаимодѣйствіе другъ съ другомъ:

$$\begin{matrix} HC-COO|H \\ \| \\ HC-CO|OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HC-CO \\ \| \\ HC-CO \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Отсюда слѣдуетъ, что фумаровая кислота должна быть представлена формулой I, а малеиновая II. Является новый



Фиг. 43. Фумаровая к.

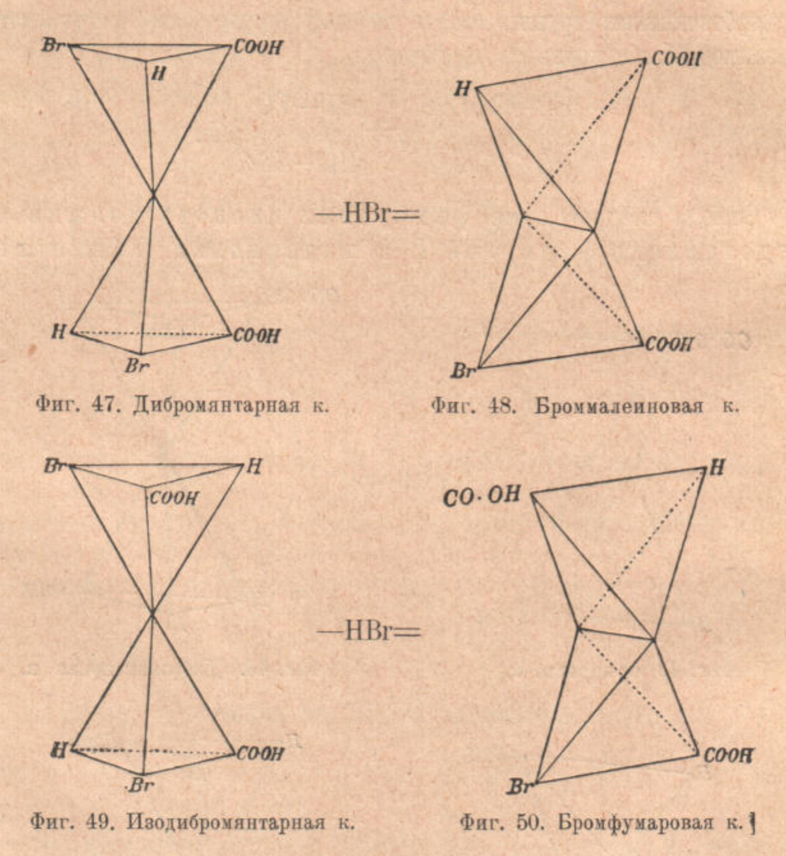
Фиг. 44. Дибромянтарная к.

Фиг. 45. Малеиновая к.

Фиг. 46. Изодибромянтарная к.

вопросъ, соотвѣтствуетъ ли это допущеніе особеннымъ свойствамъ обѣихъ кислотъ. Какъ сейчасъ будетъ показано, дѣйствительно соотвѣтствуетъ.

Бромъ присоединяется какъ фумаровой, такъ и малеиновой кислотами, но продукты присоединенія брома различны; фумаровая кислота даетъ трудно растворимую въ водѣ дибромянтарную кислоту, малеиновая—гораздо болѣе растворимую изодибромянтарную. Что здѣсь должны получиться разныя кислоты, видно изъ разсмотрѣнія фф. 43—46. Фигуры ди- и изодибромянтарной кислотъ (фф. 44 и 46) ни



Фиг. 47. Дибромянтарная к. Фиг. 48. Броммалеиновая к.

Фиг. 49. Изодибромянтарная к. Фиг. 50. Бромфумаровая к.

при какихъ вращеніяхъ октаэдровъ не совпадутъ другъ съ другомъ; это еще яснѣе видно при сравненіи фигуръ 46 и 47; послѣдняя фигура получена изъ фиг. 44 вращеніемъ верхняго тетраэдра около (вертикальной) оси фигуры, тогда какъ нижній тетраэдръ оставался неподвижнымъ. Согласно п. **53** эти схемы представляютъ изомеры. На моделяхъ (**52**, примѣчаніе) это можно разсмотрѣть, конечно, еще яснѣе. На фиг. 44—49 можно видѣть и то, что въ изокислотѣ H, Br и COOH у обоихъ углеродныхъ атомовъ расположены по порядку слѣва направо, а у другой кислоты (фиг. 47) у нижняго атома углерода также слѣва направо, а у верхняго—справа налѣво.

Если отнять у дибромянтарной (ф. 45) кислоты одну молекулу HBr, то получится кислота формулы COOH·CH:CBr·COOH (ф. 48), которая легко переходитъ въ ангидридъ, и поэтому должна разсматриваться, какъ броммалеиновая кислота.

Если отщепить HBr изъ изодибромянтарной кислоты (ф. 49)[1]), то она переходитъ въ кислоту, которая сама неспособна давать ангидрида, но при отщепленіи воды превращается въ ангидридъ малеиновой кислоты (см. ниже). Слѣдовательно, это бромфумаровая кислота (фиг. 50).

Такимъ образомъ мы видимъ, что принятыя нами формулы строенія обѣихъ кислотъ учитываютъ ихъ химическія свойства. Въ п. **198** мы подтвердимъ это на другомъ примѣрѣ.

Малеиновая кислота можетъ быть различными способами превращена въ фумаровую. Это можно произвести простымъ нагрѣваніемъ малеиновой кислоты выше ея точки плавленія въ теченіе нѣкотораго времени; то же происходитъ, если малеиновую кислоту смѣшать при обыкновенной температурѣ съ концентрированными галоидоводородными кислотами; то же получится, если концентрированный растворъ малеиновой кислоты смѣшать съ бромной водой и выставить на солнечный свѣтъ, такъ какъ въ темнотѣ реакція идетъ гораздо медленнѣе. Этиловый эфиръ малеиновой кислоты слѣдами іода превращается въ эфиръ фумаровой кислоты. Слѣдовательно, изъ этихъ двухъ кислотъ первая представляетъ неустойчивое, а вторая—устойчивое видоизмѣненіе. Наоборотъ, фумаровая кислота при перегонкѣ превращается въ малеиновый ангидридъ. О процессахъ, лежащихъ въ основѣ этихъ перегруппировокъ, нѣтъ еще опредѣленнаго представленія.

При только что упомянутомъ превращеніи или переходѣ малеиновой кислоты въ фумаровую при одномъ только нагрѣваніи можно допустить, что у одного изъ двухъ связанныхъ двойной связью атомовъ углерода происходитъ обмѣнъ мѣстомъ между водородомъ и карбоксильной группой:

```
H—C—COOH           H—C—COOH
  ||                 ||
H—C—COOH       HOOC—C—H
```

Ацетилендикарбоновая кислота, COOH·C⋮C·COOH.

171. Простѣйшимъ представителемъ двухосновныхъ кислотъ съ одной тройной связью является ацетилендикарбоновая кислота. Ея строеніе видно по ея способу образованія: дибромянтарная кислота COOH·CHBr·CHBr·COOH обрабатывается спиртовымъ кали. Серебряная соль ея отдаетъ двѣ молекулы CO_2 и превращается въ ацетиленовое серебро:

$$|\overline{CO_2}|\ Ag\cdot C⋮C\ |\overline{CO_2}|Ag = 2CO_2 + AgC⋮CAg.$$

[1]) Получается тѣмъ же путемъ изъ фиг. 46, какъ фиг. 47 изъ фиг. 44.

Постоянныя сродства непредѣльныхъ кислотъ.

172. Такъ же, какъ у одноосновныхъ непредѣльныхъ кислотъ (**141**), постоянныя сродства у двухосновныхъ непредѣльныхъ кислотъ больше, чѣмъ у соотвѣтствующихъ имъ предѣльныхъ. У янтарной кислоты $K=0{,}00655$, у фумаровой—0,093 и у малеиновой—1,17. Отсюда видно, какъ сильно вліяетъ разстояніе карбоксиловъ другъ отъ друга на силу этихъ кислотъ. Наконецъ, ацетилендикарбоновая кислота по ея силѣ подобна сѣрной кислотѣ. Слѣдовательно, двойная и въ особенности тройная связь усиливаетъ кислотный характеръ.

У двухосновныхъ кислотъ іонизированіе происходитъ постепенно. Сначала кислота H_2A расщепляется (диссоціируетъ) на $H^{\cdot}+HA'$ и только при дальнѣйшемъ разведеніи происходитъ дальнѣйшая диссоціація HA' на $H^{\cdot}+A''$. При этомъ оказывается удивительное различіе; тогда какъ у однѣхъ кислотъ вторая іонизація начинается только тогда, когда первая почти закончилась, у другихъ кислотъ вторичная іонизація начинается уже тогда, когда первая только что произошла на 50%. Установлено, что это явленіе находится въ зависимости отъ разстоянія карбоксиловъ между собою; именно—первый водородный атомъ іонизируетъ тѣмъ сильнѣе, а второй, напротивъ, тѣмъ слабѣе, чѣмъ ближе стоятъ другъ къ другу карбоксильныя группы и наоборотъ.

Объяснить это явленіе очень легко, если мы допустимъ, что электрическій зарядъ локализуется на карбоксилѣ. Одна изъ этихъ группъ благопріятствуетъ іонизированію на другой точно такъ же, какъ это сдѣлала бы всякая отрицательная группа,—и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе она стоитъ (**178, 183**). Но когда первый водородный атомъ іонизированъ, то уже гораздо труднѣе отщепить водородъ отъ остатка HA', во-первыхъ потому, что имѣющіеся уже въ растворѣ іоны водорода препятствуютъ іонизаціи HA'; а во вторыхъ потому, что отрицательный зарядъ этой группы своимъ притяженіемъ удерживаетъ положительный іонъ водорода и, конечно, тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе отрицательный зарядъ находится къ атому водорода. Если, напротивъ, разстояніе H и зарядъ HA' больше, то сопротивленіе, препятствующее второй іонизаціи, меньше, и іонизація вслѣдствіе этого происходитъ легче. Отсюда слѣдуетъ затѣмъ, что вторая константа диссоціаціи (для остатка HA') будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше первая константа (для диссоціаціи H_2A на $H^{\cdot}$ и HA'), и наоборотъ.

173. Двухосновныя кислоты съ нѣсколькими тройными связями въ молекулѣ получены Байеромъ изъ ацетилендикарбоновой кислоты. Кислая каліевая соль ацетилендикарбоновой кислоты при нагрѣваніи съ водой легко отщепляетъ углекислоту и переходитъ въ каліевую соль пропіоловой кислоты (**145**):

$$KO_2C\cdot C\vdots C\cdot CO_2H = CO_2 + KO_2C\cdot C\vdots CH.$$

Если мѣдное производное этой соли $KO_2C\cdot C\vdots Ccu$ обработать растворомъ красной кровяной соли, то получается CuO и оба кислотные остатка соединяются, образуя $KO_2C\cdot C\vdots C—C\vdots C\cdot CO_2K$, діацетилендикарбоновую кислоту. Кислая соль этой кислоты снова легко отщепляетъ CO_2 и мѣдное производное полученной такимъ образомъ одноосновной кислоты даетъ при обработкѣ красной кровяной солью снова CuO и тетраацетилендикарбоновую кислоту:

$$2KO_2C\cdot C\vdots C\cdot C\vdots Ccu \rightarrow KO_2C\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot CO_2K.$$

Эти соединенія очень неустойчивы; они разлагаются, напримѣръ, свѣтомъ.

Трехосновныя кислоты.

174. Кислоты съ тремя карбоксильными группами у одного атома углерода неизвѣстны. Извѣстны только эфиры ихъ. Сложный тріэтиловый эфиръ метантрикарбоновой кислоты, напримѣръ, получается при дѣйствіи хлороугольнаго эфира на натріймалоновый эфиръ:

$$C_2H_5O_2C\cdot\boxed{Cl + Na}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_2H_5O_2C\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

При обмыливаньи этого эфира одновременно отщепляется CO_2; слѣдовательно, вмѣсто ожидаемой трехосновной кислоты, получается малоновая кислота. Здѣсь мы снова встрѣчаемся съ явленіемъ, что нѣсколько отрицательныхъ группъ не могутъ быть связаны съ однимъ атомомъ углерода; для карбоксильныхъ группъ максимумомъ являются двѣ, возможныя у одного углероднаго атома.

175. Примѣромъ кислоты съ тремя карбоксильными группами у различныхъ углеродныхъ атомовъ можетъ служить пропантрикарбоновая кислота -ωαώ (трикарбаллиловая кислота). Эту кислоту получаютъ: изъ трибромгидрина обработкой ціанистымъ каліемъ и обмыливаньемъ полученнаго триціангидрина:

$$\underset{\text{Br}\;\;\;\text{Br}\;\;\;\text{Br}}{CH_2\cdot CH\cdot CH_2} \rightarrow \underset{\text{CN}\;\;\;\;\;\text{CN}\;\;\;\;\;\text{CN}}{CH_2-CH-CH_2} \rightarrow \underset{\text{COOH COOH COOH}}{CH_2-CH-CH_2}.$$

Своеобразный синтезъ многоосновныхъ кислотъ состоитъ въ присоединеніи эфира натріймалоновой кислоты къ эфирамъ непредѣльныхъ кислотъ, напримѣръ, фумаровой:

$$\begin{matrix} Na \\ | \\ HC(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ CH\text{-}COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} Na\text{-}CH\text{-}CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH\text{-}CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

И здѣсь снова при обмыливаньи получаютъ трикарбаллиловую кислоту, т. к. отщепляется CO_2.

176. Аконитовая кислота служитъ примѣромъ непредѣльной трехосновной кислоты. Ее получаютъ нагрѣваніемъ лимонной кислоты (**198**), при чемъ отщепляется вода. Аконитовая кислота имѣетъ формулу строенія:

$$\begin{matrix} CH & = & C & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ CO_2H & & CO_2H & & CO_2H \end{matrix},$$

такъ какъ при возстановленіи она даетъ трикарбаллиловую кислоту.

Галоидопроизводныя кислотъ.

177. Галоидопроизводныя кислотъ могутъ быть получены прямо дѣйствіемъ хлора или брома на предѣльныя жирныя кислоты. Но эта реакція идетъ не гладко; напротивъ, очень легко получаются монобромкислоты, если бромомъ обрабатывать не самую кислоту, а ея бромангидридъ.

Эту операцію производятъ, прибавляя къ кислотѣ фосфоръ и бромъ; получающійся PBr_3 обусловливаетъ сначала образованіе бромангидрида кислоты R-COBr, который при избыткѣ галоида реагируетъ дальше.

Нѣкоторыя кислоты, напримѣръ, триметилуксусная $(CH_3)_3$-C-COOH и тетраметилянтарная CO_2H-$C(CH_3)_2$-$(CH_3)_2$-CO_2H, по этому способу не бромируются. Въ нихъ у α-атома углерода (т. е. у того, который непосредственно связанъ съ карбоксильной группой) нѣтъ водорода. Вообще, вышеуказаннымъ способомъ бромируются только тѣ кислоты, въ которыхъ у этого углероднаго атома есть еще водородъ, и получаемыя при этомъ бромопроизводныя суть α-бромкислоты. Доказать это можно, переводя ихъ въ оксикислоты, строеніе которыхъ, какъ α-соединеній, можетъ быть доказано другимъ путемъ (**182**).

Дальнѣйшими способами полученія галоидсодержащихъ кислотъ являются: присоединеніе галоидоводорода или галоида къ непредѣльнымъ кислотамъ и дѣйствіе галоидныхъ соединеній фосфора на оксикислоты. Іодопроизводныя кислотъ часто удобнѣе получать изъ ихъ хлоропроизводныхъ нагрѣваніемъ послѣднихъ съ іодистымъ каліемъ.

178. Съ введеніемъ галоида, какъ показываютъ постоянныя диссоціаціи, кислоты становятся значительно сильнѣе:

Названіе.	Формула.	*K.*
Уксусная кисл.	CH_3CO_2H	0,0018
Монохлоруксусная	$CH_2Cl\cdot CO_2H$	0,155
Монобромуксусная	$CH_2Br\cdot CO_2H$	0,138
Моноіодуксусная	$CH_2J\cdot CO_2H$	0,075
Дихлоруксусная	$CHCl_2\cdot CO_2H$	5,14
Трихлоруксусная	$ClCl_3\cdot CO_2H$	121
Пропіоновая	$CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$	0,00134
β-Іодпропіоновая	$CH_2J\cdot CH_2\cdot CO_2H$	0,0090

Изъ этой таблички видно, что усиливающее дѣйствіе галоидовъ на кислоты убываетъ отъ хлора къ брому и іоду, и что съ введеніемъ нѣсколькихъ атомовъ хлора кислотный характеръ сильно возрастаетъ; далѣе, что положеніе галоиднаго атома оказываетъ вліяніе, ибо въ то время, какъ іодуксусная кислота, въ которой атомъ іода находится въ α-положеніи, имѣетъ постоянную почти въ 32 раза большую, чѣмъ уксусная кислота, постоянная β-іодопропіоновой кислоты, напротивъ, только въ 7 разъ больше постоянной пропіоновой кислоты.

Обратно, и карбоксильная группа вліяетъ на галоидъ настолько, что химическій характеръ моногалоидныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, опредѣляется положеніемъ галоида по отношенію къ карбоксильной группѣ.

α-галоидныя кислоты при кипяченіи съ ѣдкими щелочами, обмѣнивая галоидъ на гидроксилъ, гладко переходятъ въ α-оксикислоты.

β-кислоты при этихъ условіяхъ отщепляютъ галоидоводородъ и даютъ непредѣльныя кислоты.

Чрезвычайно своеобразно отношеніе β-галоидныхъ кислотъ къ углекислому натрію. Если ихъ нагрѣвать съ воднымъ растворомъ послѣдняго, то изъ молекулы ихъ отнимается не только галоидоводородъ, но вмѣстѣ происходитъ отщепленіе CO_2 и получается ненасыщенный углеводородъ; примѣръ:

$$CH_3\cdot\underset{Br}{CH}\cdot\overset{CH_3}{CH}\,|CO_2|\,Na = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_3 + NaBr + CO_2\,.$$

Натріевая соль α-метил-β-броммасляной кисл. — бутиленъ

Наконецъ γ-галоидныя кислоты легко отщепляютъ при кипяченіи съ водою или углекислыми щелочами HX, причемъ получается особый классъ соединеній, лактоны (**188**):

$$CH_3\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CO_2\overset{}{\underset{H|}{}}CO = CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2CO + HBr.$$

(в правой части CH и CO связаны через O)

Хлоропроизводныя уксусной кислоты.

179. Монохлоруксусная кислота $ClH_2C\text{-}COOH$ получается при дѣйствіи хлора на уксусную кислоту въ присутствіи вещества, способнаго передавать хлоръ, въ качествѣ каковаго здѣсь съ удобствомъ можетъ быть примѣнена сѣра. Она образуетъ безцвѣтные кристаллы съ точкой плавленія 63°. Ди- и трихлоруксусная кислоты, $Cl_2HC\text{-}COOH$ и $Cl_3C\text{-}COOH$ лучше всего получать изъ хлораля. Трихлоруксусная кислота малопостоянна и распадается уже при кипяченіи съ водою на углекислоту и хлороформъ:

$$CCl_3\cdot|COO|H = CCl_3H + CO_2.$$

Это снова служитъ примѣромъ того, что скопленіе отрицательныхъ элементовъ или группъ у одного атома углерода даетъ неустойчивыя соединенія.

β-іодпропіоновая кислота.

180. Она имѣетъ нѣкоторое значеніе для цѣлей синтеза. Она представляетъ собою стекловидные блестящіе кристаллы, мало растворима въ холодной водѣ и плавится при 82°. Ее получаютъ присоединеніемъ іодоводорода къ акриловой кислотѣ:

$$CH_2{:}CH\cdot COOH + JH = CH_2J\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Вообще присоединеніе галоидоводорода по мѣсту двойной связи происходитъ между α- и β-атомами углерода (обозначается $\Delta^{\alpha\beta}$) такъ, что галоидъ встаетъ къ β-атому углерода. Строеніе β-іодпропіоновой кислоты можетъ быть доказано переведеніемъ ея въ янтарную кислоту по слѣдующей схемѣ:

$$CN|K + J|CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \rightarrow NC\cdot CH_2\cdot CH_2COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Кислоты съ нѣсколькими атомами галоида въ частицѣ.

181. Смотря по положенію галоиднаго атома въ молекулѣ, можно ожидать различныхъ изомеровъ. При присоединеніи галоида къ непредѣльной кислотѣ, конечно, атомы галоида присоединяются къ сосѣднимъ атомамъ углерода.

Результатъ отщепленія галоидоводорода отъ такихъ кислотъ служитъ интереснымъ доказательствомъ того, насколько пригодна стереохимическая теорія для выясненія разницы, которая не можетъ быть объяснена при обыкновенныхъ структурныхъ формулахъ. Такъ найдено для непредѣльныхъ кислотъ, что дибромистое производное одного видоизмѣненія (отщепляя 2HBr) очень легко даетъ кислоты съ тройной связью, тогда какъ двубромпроизводное другого соединенія не реагируетъ такъ, или реагируетъ только съ большимъ трудомъ. Такой случай мы имѣемъ напримѣръ, съ эруковой и брассидиновой кислотами (**144**), для которыхъ даннымъ въ п.**145** способомъ установлена структураC_8H_{17}-CH:CH-$C_{11}H_{22}$COOH.Присоединеніемъ двухъ атомовъ брома и послѣдующимъ отщепленіемъ 2HBr при помощи нагрѣванія съ спиртовымъ кали до 150—170° дибромидъ эруковой кислоты превращается въ бегеновую кислоту: C_8H_{17}·C⋮C·$C_{11}H_{22}$·COOH, тогда какъ дибромпроизводное брассидиновой кислоты отщепляетъ при такой обработкѣ только 1HBr и даетъ монобромэруковую кислоту. Если мы допустимъ, что въ эруковой кислотѣ углеводородный радикалъ и гидроксильный остатокъ направлены въ разныя стороны, а въ брассидиновой—въ одну, то эта разница сейчасъ же объяснится, какъ видно на фиг. 51—56, такъ какъ только дибромэруковая кислота можетъ при вращеніи углеродныхъ атомовъ относительно другъ друга (**170**) принять такое положеніе, что оба атома брома встанутъ надъ обоими атомами водорода, чѣмъ и будетъ дана возможность отщепленія 2HBr, тогда какъ въ дибромбрассидиновой кислотѣ только одинъ H и одинъ Br стоятъ въ соотвѣтственномъ положеніи для совпаденія.

Оксикислоты или спиртокислоты.

1. Одноосновныя оксикислоты.

182. Способы образованія этихъ кислотъ уже даны, такъ какъ мы знаемъ методы введенія карбоксильныхъ и гидроксильныхъ группъ. Такъ онѣ получаются:

1) Окисленіемъ многоатомныхъ спиртовъ; напримѣръ, окисленіе пропиленгликоля даетъ молочную кислоту:

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \rightarrow CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH.$$

пропиленгликоль — молочная кислота.

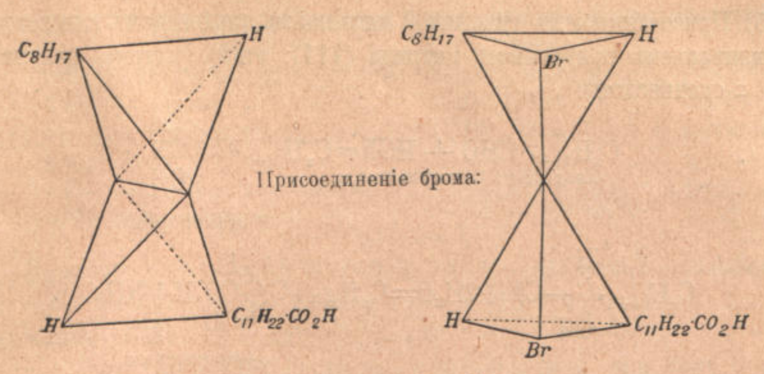
2) Обмѣномъ галоида въ галоидокислотахъ на гидроксилъ извѣстнымъ путемъ (**178**).

3) Возстановленіемъ кислотъ, которыя кромѣ карбоксила содержатъ и карбонильную группу (альдегидо- и кетонокислоты).

4) Изъ кислотъ, содержащихъ въ предѣльномъ углеводородномъ радикалѣ амидогруппу, дѣйствіемъ азотистой кислоты:

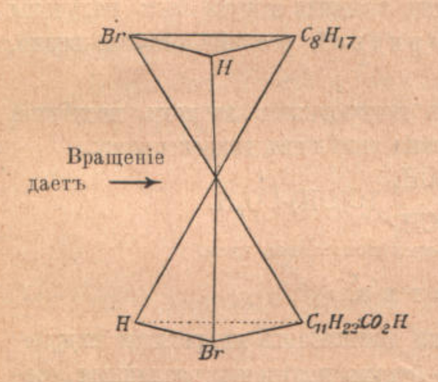
$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H + HNO_2 = CH_2OH\text{-}CO_2H + N_2 + H_2O.$$

Гликоколь — Гликолевая кисл.

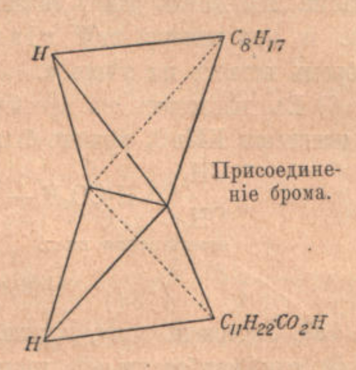


Фиг. 51. Эруковая к.

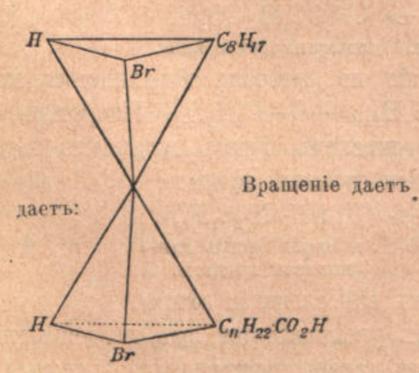
Фиг. 52. Дибромэруковая кисл.



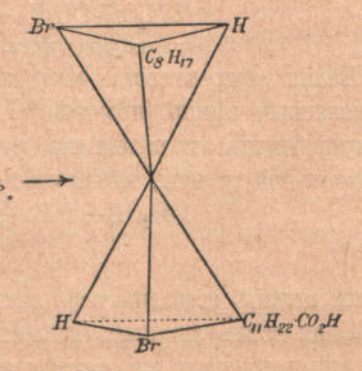
Фиг. 53. Дибромэруковая к.
Оба H и Br стоятъ въ соотвѣтствен. положеніи.



Фиг. 54. Брассидиновая к.



Вращеніе даетъ →



Фиг. 55. Дибромпроизводн. брассидиновой к.

Фиг. 56. Бромпроизводное брассидиновой кислоты.
Только одинъ H и одинъ Br находятся въ соотвѣтственномъ положеніи.

5) Присоединеніемъ синильной кислоты къ альдегидамъ или кетонамъ и обмыливаньемъ полученнаго нитрила (**111**); этимъ путемъ получаются только α-оксикислоты:

$$\underset{\text{альдегидъ}}{C_nH_{2n+1}\cdot CHO} + \underset{\text{синильная к.}}{HCN} = \underset{\text{ціангидринъ}}{C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{matrix} \diagup H \\ - CN \\ \diagdown OH \end{matrix}}$$

$$C_nH_{2n+1}\cdot \overset{H}{\underset{OH}{\dot{C}}} - CN + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-оксикислота.}}{C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{matrix} \diagup H \\ - CO_2H \\ \diagdown OH \end{matrix}} + NH_3.$$

По способу, данному въ п. **177**, бромопроизводныя кислоты при обмѣнѣ брома на гидроксилъ даютъ оксикислоты, которыя могутъ быть получены также и при помощи этой ціангидридной реакціи; отсюда видно, что бромъ встаетъ на мѣсто α.

6) Въ кислотахъ съ третичнымъ водороднымъ атомомъ послѣдній при окисленіи $KMnO_4$ можетъ быть прямо замѣщенъ гидроксиломъ:

$$\underset{\text{изомасляная кисл.}}{\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH\cdot CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-оксиизомасляная кисл.}}{\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C(OH)\cdot CO_2H.}$$

Свойства.

183. Смотря по тому, вступаетъ ли оксикислота въ реакцію гидроксильной или карбоксильной группой—будутъ получены различныя соединенія.

Если водородъ гидроксильной группы будетъ замѣщенъ предѣльнымъ радикаломъ, то получится эфирокислота:

$$\underset{\text{гликолевая кисл.}}{CH_2OH\cdot CO_2H} \rightarrow \underset{\text{этилгликолевая кисл.}}{CH_2OC_2H_5\cdot CO_2H.}$$

Такая эфирокислота такъ же не способна обмыливаться, какъ и обыкновенный эфиръ (простой) $C_nH_{2n+1}—O—C_nH_{2n+1}$. Напротивъ, если углеводороднымъ предѣльнымъ радикаломъ будетъ замѣщенъ водородъ карбоксильной группы, то получается сложный эфиръ:

$$CH_2OH\cdot CO_2H \rightarrow \underset{\text{этиловый эфиръ гликолевой кислоты.}}{CH_2OH\cdot CO_2C_2H_5,}$$

который можетъ обмыливаться, какъ всѣ сложные эфиры.

Сила всѣхъ жирныхъ кислотъ увеличивается отъ введенія гидроксила, при чемъ такъ же, какъ и въ галоидопроизводныхъ кислотъ (**178**), большее или меньшее удаленіе карбоксила отъ гидроксила оказываетъ вліяніе, какъ это видно по слѣдующимъ величинамъ постоянныхъ диссоціаціи *K*:

Названіе.	Формула.	K.
Уксусная кислота	CH_3CO_2H	0,00180
Гликолевая (оксиуксусная) к.	$CH_2OH{\cdot}CO_2H$	0,0152
Пропіоновая к.	$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$	0,00134
Молочная к. (α-оксипропіоновая)	$CH_3{\cdot}CHOH{\cdot}CO_2H$	0,0138
β-Оксипропіоновая к.	$CH_2OH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$	0,00311

Положеніе гидроксила по отношенію къ карбоксилу оказываетъ на химическія свойства то же вліяніе, какъ и положеніе галоида въ галоидокислотахъ (**178**).

α-Кислоты при нагрѣваніи легко отдаютъ воду, при чемъ изъ двухъ молекулъ кислоты выдѣляются двѣ частицы воды такъ, что гидроксильная группа одной частицы кислоты вступаетъ въ реакцію съ карбоксильной группой другой.

Напримѣръ молочная кислота даетъ л а к т и д ъ:

$$\begin{array}{l} CH_3{\cdot}CH\boxed{OHH}OOC \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \quad\;\; COO\boxed{H\ HO}CH{\cdot}CH_3 = 2H_2O + CH_3CH{\cdot}OOC \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \qquad\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; COO - CH{\cdot}CH_3. \end{array}$$

Лактидъ

По приведенной формулѣ это—двойной сложный эфиръ. Дѣйствительно, онъ обмыливается такъ же, какъ всякій сложный эфиръ (кипяченіемъ съ водою или разведенными кислотами), и при этомъ снова переходитъ въ молочную кислоту.

β-Оксикислоты также легко отщепляютъ воду, но при этомъ даютъ непредѣльныя кислоты, напримѣръ, β-о к с и м а с л я н а я к и с л о т а даетъ кротоновую:

$$\begin{array}{l} CH_3{\cdot}CH{\cdot}CH{\cdot}COOH = H_2O + CH_3{\cdot}CH{:}CH{\cdot}COOH + H_2O. \\ \qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\; \boxed{OH\ H} \end{array}$$

Если β-оксикислоту кипятить съ избыткомъ 10% раствора ѣдкаго натра, то она отчасти превращается въ соотвѣтствующія αβ- и βγ-непредѣльныя кислоты. Наступаетъ слѣдующее положеніе равновѣсія:

$$\underset{\beta\gamma\text{-кислота.}}{R{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H} \rightleftarrows \underset{\beta\text{-оксикислота.}}{R{\cdot}CH_2{\cdot}CHOH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H} \rightleftarrows \underset{\alpha\beta\text{-кислота}}{R{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CO_2H.}$$

Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ обратимою реакціей, такъ какъ, какъ это показалъ Ф и т т и г ъ, въ каждомъ случаѣ—все равно, изъ какой бы кислоты мы ни исходили, получается одно и то же положеніе равновѣсія.

Наконецъ γ- и δ-оксикислоты отщепляютъ воду съ образованіемъ внутреннихъ ангидридовъ, названныхъ лактонами (**188**); напримѣръ γ-оксимасляная кислота даетъ б у т и р о л а к т о н ъ:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \boxed{OH \qquad\quad H}\ O \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \text{———————}\ O \end{array}$$

Гликолевая кислота, CH_4O_3.

184. Эта кислота содержится въ соку незрѣлаго винограда. Обыкновенно ее получаютъ обмыливаньемъ монохлоруксусной кислоты ѣдкимъ кали:

$$CO_2H\text{-}CH_2\boxed{Cl + K}OH = CO_2H\text{-}CH_2OH + KCl.$$

Гликолевая кислота—твердое кристаллическое тѣло, плавится при 80° и очень легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Ея кальціевая соль трудно растворима въ водѣ. При перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ кислота эта отщепляетъ воду и превращается въ гликолидъ:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}O\boxed{H\ HO}CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C\,O\,O\boxed{H\ HO}CH_2 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CH_2O\text{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ CO\text{-}O\text{-}CH_2 \end{array}.$$

Молочная кислота, $C_3H_6O_3$.

185. По мѣсту гидроксильной группы различаются α-оксипропіоновая $CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH$ и β-оксипропіоновая $CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}COOH$ кислоты. Первая и представляетъ собою обыкновенную молочную кислоту.

Синтетическимъ путемъ α-оксипропіоновую кислоту можно получить указаннымъ въ п. **182** способомъ. Но по большей части для ея полученія идутъ другимъ путемъ. Нѣкоторые виды сахара, какъ молочный сахаръ, глюкоза и т. д., подъ дѣйствіемъ особыхъ дрожжевыхъ грибковъ приходятъ въ особенное броженіе, которое по получающемуся при этомъ главному продукту называется „молочнокислымъ броженіемъ“. Эти дрожжевые грибки находятся между прочимъ и въ сырѣ. Такъ какъ они сами убиваются молочной кислотой, когда содержаніе ея въ растворѣ достигнетъ опредѣленной величины, то для того, чтобы провести броженіе до конца, къ раствору прибавляютъ мѣлу, и образующаяся молочная кислота нейтрализуется, образуя кальціевую соль. Другой способъ полученія молочной кислоты заключается въ нагрѣваніи глюкозы съ растворомъ ѣдкаго натра.

Молочная кислота получила свое названіе вслѣдствіе того, что она содержится въ кисломъ молокѣ, въ которомъ она получается изъ молочнаго сахара путемъ молочнокислаго броженія. Но слабый кислый запахъ кислаго молока обусловливается не молочной кислотой, а слѣдами летучихъ жирныхъ кислотъ, которыя при этомъ также образуются. Сама молочная кислота совершенно непахуча. Она находится и въ другихъ кислыхъ (скисшихся) продуктахъ, напр., въ кислой капустѣ и прессованномъ кормѣ для скота.

Въ совершенно чистомъ видѣ молочную кислоту можно получить перегонкой еще влажной кислоты подъ сильно уменьшеннымъ давленіемъ (1 миллим.); тогда она представляетъ собою твердое тѣло, кристаллизу-

ется и плавится при $+18^0$. По большей же части она извѣстна какъ безцвѣтная сиропообразная жидкость, содержащая воду и обладающая очень кислымъ вкусомъ. Если ее нагрѣть при обыкновенномъ давленіи для того, чтобы отогнать воду, то одновременно часть кислоты переходитъ въ ангидридъ (лактидъ, п. **183**), что можно опредѣлить по уменьшенію титра кислотности. Изъ ея солей нужно упомянуть только о соли цинка, кристаллизующейся съ тремя частицами воды.

Структура молочной кислоты устанавливается на основаніи ея синтеза изъ уксуснаго альдегида путемъ ціангидридной реакціи (**182**,5) и по образованію ея при окисленіи пропиленгликоля. При нагрѣваніи съ разбавленной сѣрной кислотой она разлагается на альдегидъ и муравьиную кислоту; то же происходитъ и при нагрѣваніи самой молочной кислоты. Это разложеніе представляетъ собою нѣкоторымъ образомъ обращеніе ціагидридной реакціи; многія α-оксикислоты реагируютъ такъ же.

Молочная кислота $CH_3—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—COOH$ содержитъ одинъ асимметричный атомъ углерода. На основаніи соображеній, изложенныхъ въ п. **53**, нужно значитъ ожидать три оптическихъ изомера, которые и извѣстны на самомъ дѣлѣ. Обыкновенная полученная синтетически молочная кислота представляетъ собою рацемическую смѣсь равныхъ вѣсовыхъ количествъ лѣво- и правовращающей кислоты и поэтому неактивна. Лѣво- и правовращающія видоизмѣненія ея получаются изъ неактивной кислоты по способамъ, подробно описаннымъ въ п. **196**. Правовращающая модификація, найденная въ мясномъ сокѣ, называется мясомолочной кислотой.

186. Неактивная молочная кислота можетъ быть получена синтетическимъ путемъ. Вообще, исходя изъ неактивнаго матеріала, нельзя получить активныхъ формъ путемъ химическихъ перестановокъ. Такъ какъ неактивная модификація состоитъ изъ равныхъ частей право- и лѣвовращающихъ кислотъ, то обѣ онѣ должны при синтезахъ образоваться въ равныхъ количествахъ. Теперь мы стоимъ передъ вопросомъ, почему это происходитъ?

Слѣдующіе примѣры позволятъ намъ разсмотрѣть это явленіе. Нитрилъ молочной кислоты получаютъ присоединеніемъ синильной кислоты къ уксусному альдегиду (**182**,5). Этотъ синтезъ можетъ быть представленъ указаннымъ на фиг. 57—59 образомъ.

То есть: присоединеніе H-CN можетъ происходить двумя способами: или связь *c* кислороднаго атома, связаннаго съ углеродомъ двойной связью, порывается и онъ остается связаннымъ только одной связью *d* (фиг. 58),

или же порывается связь *d*, и между углеродомъ и кислородомъ остается лишь связь *c* (фиг. 59):

CH₃ a b d O c H → CH₃ a b d OH c H CN или CH₃ b d CN c H OH

Фиг. 57.
Уксусный альдегидъ.

Фиг. 58.
Молочная кисл.

Фиг. 59.
Нитрилъ молоч. кисл.

Эти фигуры относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ, и не могутъ покрыть другъ друга; эти схемы асимметричныхъ углеродовъ и представляютъ собою правый и лѣвый нитрилы молочной кислоты. Такимъ образомъ прежде всего мы видимъ, что этимъ присоединеніемъ могутъ быть образованы обѣ оптически активныя модификаціи.

Принявъ во вниманіе возможность образованія обоихъ соединеній, мы увидимъ, что ихъ должно образоваться поровну; они совершенно подобны, такъ какъ положеніе *d* и *c* по отношенію къ *a* и *b* совершенно одинаково и поэтому ни одна изъ связей не имѣетъ передъ другой никакого преимущества, вслѣдствіе котораго кислородъ остался бы у нея, а не у другой связи.

Въ разсматриваемомъ случаѣ асимметричный атомъ углерода получился вслѣдствіе присоединенія. Можетъ быть другой случай, когда асиметричный атомъ получается путемъ замѣщенія: образованіе α-бромпропіоновой кислоты $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Br}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOH}$ изъ пропіоновой $\genfrac{}{}{0pt}{}{cH}{dH}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOH}$.
Смотря по тому, замѣнится ли бромомъ H*c* или H*d*, будутъ получены обѣ вращающія въ противоположныя стороны кислоты (см. фиг. 57—59); возможность образованія какъ той, такъ и другой здѣсь тоже совершенно одинакова.

Третій способъ образованія асимметричнаго атома углерода даетъ примѣръ образованія метилэтилуксусной кислоты

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOH}$$

изъ метилмалоновой кислоты

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{c}{COOH}}{\underset{d}{COOH}}$$

отщепленіемъ CO_2. Отщепленіе это можетъ происходить совершенно одинаково какъ по связи *c*, такъ и *d*, такъ что снова получается неактивная смѣсь.

Если оптически активныя молочныя кислоты—и вообще активныя соединенія—подвергнуть сильному нагрѣванію, то онѣ переходятъ въ неактивное видоизмѣненіе. Для этого нужно, чтобы половина активнаго вещества превратилась въ свой оптическій изомеръ. Для такого перехода достаточно и необходимо, чтобы двѣ группы или атома, связанныхъ съ асимметричнымъ углероднымъ атомомъ, обмѣнялись мѣстами.

въ ея зеркальномъ отраженіи

Фиг. 60. Фиг. 61.

Для того, чтобы изъ фиг. 60 получить фиг. 61, достаточно, чтобы, напримѣръ, *B* и *D* обмѣнялись мѣстами. Однако этого не можетъ произойти безъ того, чтобы ихъ связь съ атомомъ углерода не порвалась на одно мгновеніе, какъ бы мало оно ни было, послѣ чего снова происходитъ соединеніе, въ прежнемъ ли (*B* къ *b* и *D* къ *d*), или въ новомъ (*D* къ *b* и *B* къ *d*) порядкѣ. Принимая во вниманіе совершенно одинаковое положеніе *b* и *d* по отношенію къ *a* и *c*, мы видимъ что возможность присоединенія *B* къ *b* и *D* къ *d* настолько же вѣроятна, какъ и присоединеніе *D* къ *b* и *B* къ *d*. А если это такъ, то послѣ освобожденія *B* и *D* должно образоваться одинаковое число лѣво- и правовращающихъ молекулъ, т. е. другими словами, соединеніе послѣ нагрѣванія должно сдѣлаться неактивнымъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для этого не нужно даже и нагрѣваніе. Такъ Вальденъ нашелъ, что правовращающій изобутиловый эфиръ бромпропіоновой кислоты $CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}COOC_4H_9$ и еще нѣкоторыя другія тѣла, содержащія связанный съ асимметричнымъ атомомъ углерода бромъ, сдѣлались неактивными послѣ того, какъ они простояли три или четыре года. Значитъ, здѣсь скорость превращенія представляетъ измѣримую величину даже при обыкновенной температурѣ, тогда какъ обыкновенно при этихъ условіяхъ она по большей части такъ мала, что не можетъ быть подмѣчена даже при долгихъ промежуткахъ времени; только при повышенной температурѣ она становится измѣримой, какъ и всѣ вообще реакціи, ускоряющіяся съ повышеніемъ температуры.

187. Этиленмолочная или β-оксипропіоновая кислота $CH_2OH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$ могла бы служить примѣромъ β-оксикислотъ. Синтетически она полу-

чается присоединеніемъ HOCl къ этилену, обработкой полученнаго продукта присоединенія ціанистымъ каліемъ и обмыливаньемъ полученнаго нитрила:

$$CH_2{:}CH_2 \rightarrow CH_2OH{\cdot}CH_2Cl \rightarrow CH_2OH{\cdot}CH_2CN \rightarrow CH_2OH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH.$$

Это соединеніе можно получить и изъ β-іодпропіоновой кислоты. Этиленмолочная кислота имѣетъ видъ сиропа и отъ α-оксипропіоновой кислоты отличается прежде всего тѣмъ, что при нагрѣваніи даетъ, отщепляя воду, акриловую кислоту.

Окисленіемъ альдоля (115) получаютъ β-оксимасляную кислоту $CH_3{\cdot}CHOH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$, которая очень легко отщепляетъ воду и превращается въ кротоновую кислоту. Формула этой кислоты устанавливается между прочимъ на основаніи ея образованія возстановленіемъ соотвѣтствующей кетонокислоты (ацетоуксусной кислоты).

Лактоны.

188. Жирныя γ-оксикислоты, какъ уже замѣчено выше, легко отщепляютъ воду и переходятъ въ лактоны, въ большинствѣ случаевъ настолько легко, что γ-оксикислоты, выдѣленныя изъ ихъ солей, теряя 1 мол. воды, превращаются въ лактоны. Значитъ здѣсь мы снова видимъ примѣръ той легкости, съ которой образуются кольцеобразныя соединенія изъ пяти атомовъ (**169**). Во многихъ случаяхъ сами γ-оксикислоты неизвѣстны, а извѣстны ихъ сложные эфиры, соли и амиды. Лактоны не поддаются дѣйствію водныхъ растворовъ соды, но ѣдкими щелочами превращаются въ соли жирныхъ γ-оксикислотъ, откуда и видно ихъ строеніе. Они могутъ разсматриваться какъ внутренніе эфиры жирныхъ оксикислотъ. Лактоны могутъ получаться различными способами. Кислоты съ двойной связью на βγ- и δγ-мѣстѣ при нагрѣваніи съ слабой сѣрной кислотой превращаются въ лактоны. Это образованіе лактоновъ можно разсматривать, какъ присоединеніе карбоксила по мѣсту двойной связи:

$$\overset{\gamma}{R\text{-}CH}{:}\overset{\beta}{CH}\text{-}\overset{\alpha}{CH_2}\text{-}CO \quad (\text{H—O}) = R\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO \quad (\text{—O—}).$$

Непредѣльныя кислоты $\Delta^{\beta,\gamma}$ (значеніе этого значка см. п. **180**) получаются между прочимъ дѣйствіемъ альдегидовъ на янтарнокислый натрій, въ присутствіи ангидрида уксусной кислоты, напримѣръ:

$$CH_3\overset{H}{C}O + \begin{matrix} H_2C{\cdot}CO_2H \\ H_2C{\cdot}CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\text{-}\overset{H}{C}\text{—}H\,C\text{-}CO_2H \\ |OH|H_2C\text{-}COO\,H| \end{matrix}.$$

Отщепленіемъ одной молекулы воды получается лактонокислота:

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO_2H \\ |\qquad\quad CH_2 \\ O\text{—}CO \end{matrix}$$

которая при сухой перегонкѣ отдаетъ CO_2 и переходитъ въ желаемую непредѣльную кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}|CO_2|H \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad | \quad CH_2 \qquad = CH_3\text{-}CH{:}CH\text{-}CH_2\text{-}CO_2H. \\ \quad O\text{—}CO \end{array}$$

Другой способъ полученія лактоновъ состоитъ въ возстановленіи γ-кетонокислотъ, синтезъ которыхъ будетъ дальше разобранъ подробнѣе.

Кипяченіемъ съ водою лактоны отчасти переводятся въ соотвѣтствующія оксикислоты; количество образующейся при этомъ кислоты зависитъ между прочимъ и отъ количества воды. Между кислотою съ одной стороны и лактонъ + вода — съ другой наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$\underset{\gamma\text{-оксимасляная кислота}}{CH_2\cdot OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H} \rightleftarrows \underset{\text{бутиролактонъ}}{\underbrace{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{|______O_|}} + H_2O.$$

Пусть концентрація γ-оксимасляной кислоты будетъ сначала A (въ молекулахъ на 1 литръ); по истеченіи времени t пусть x молекулъ перешло въ лактонъ; тогда скорость образованія лактона въ каждый моментъ будетъ:

$$s = k(A - x),$$

гдѣ k—постоянная. Но и наоборотъ, лактонъ и вода обратно образуютъ кислоту. Если лактонъ растворенъ въ очень большомъ количествѣ воды, то безъ замѣтной ошибки можно допустить, что количество послѣдней постоянно. Поэтому скорость обратной реакціи можно выразить черезъ

$$s' = k'x,$$

гдѣ k' снова соотвѣтствующая постоянная. Общая скорость образованія лактона въ каждый моментъ выразится, значитъ, разностью обѣихъ этихъ скоростей:

$$s - s' = \frac{dx}{dt} = k(A - x) - k'x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

Если состояніе равновѣсія достигнуто, то $s = s'$; затѣмъ, если тогда x будетъ равенъ x_1, то:

$$k(A - x_1) - k'x_1 = 0 \text{ или } \frac{k}{k'} = \frac{x_1}{A - x_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Эти уравненія (1) и (2) мы можемъ рѣшить (при помощи высшей математики) для k и k'. Точно такой же разсчетъ примѣняется къ образованію сложнаго эфира изъ кислоты и спирта; значитъ этимъ способомъ можно вычислить постоянныя реакцій образованія сложныхъ эфировъ съ одной стороны и разложенія ихъ—съ другой.

Кромѣ воды лактоны могутъ присоединять и HBr, при чемъ получаются γ-бромокислоты, что видно по обратному превращенію этихъ бро-

мокислотъ въ лактоны (**178**); кромѣ того лактоны присоединяютъ аммiакъ, вслѣдствiе чего получаются амиды γ-оксикислотъ.

2. Двуосновныя оксикислоты.

189. Простѣйшей кислотой этого рода является тартроновая кислота $CO_2H \cdot CHOH \cdot CO_2H$, которая получается дѣйствiемъ влажной окиси серебра на броммалоновую кислоту. Тартроновая кислота тверда и кристаллична, плавится при 187°, отщепляя угольную кислоту; гликолевая кислота, которая при этомъ должна была бы получиться, сейчасъ же отщепляетъ воду и превращается въ полимеръ гликолида (**184**).

190. Болѣе важна яблочная кислота $C_4H_6O_5$, которая содержится въ различныхъ незрѣлыхъ плодахъ и лучше всего можетъ быть добыта изъ незрѣлой рябины. Она тверда, кристаллична, плавится при 100° и легко растворяется въ водѣ и спиртѣ. Полученная изъ плодовъ оптически активна.

Яблочная кислота представляетъ собою оксиянтарную $CO_2H \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ кислоту, въ пользу чего существуютъ различныя указанiя. она, напримѣръ, возстановляется въ янтарную кислоту при нагрѣванiи съ iодоводородомъ, превращается въ монохлорянтарную кислоту дѣйствiемъ PCl_5 и т. д. Спиртовыя функцiи гидроксила доказываются ея способностью давать соединенiя съ уксусной кислотой, если ея дiэтиловый эфиръ обработать хлористымъ ацетиломъ.

О полученiи фумаровой и малеиновой кислотъ нагрѣванiемъ яблочной кислоты уже (**170**) говорилось. Кромѣ естественной лѣвовращающей яблочной кислоты извѣстны еще получаемая изъ правой винной кислоты правовращающая яблочная кислота и неактивная, изъ которыхъ послѣдняя фракцiонной кристаллизацiей ея цинхониновой соли можетъ быть разложена на оба активные компонента. Структурная формула яблочной кислоты, какъ мы видѣли, содержитъ асимметрическiй углеродъ.

Винныя кислоты $C_4H_6O_6$.

191. Извѣстны четыре винныя кислоты одинаковаго строенiя, именно;

$$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Онѣ называются: правая и лѣвая винныя, виноградная и антивинная кислоты; обѣ послѣднiя оптически недѣятельны. Приведенная формула выводится на основанiи полученiя изъ дибромянтарной кислоты (фумаровая или малеиновая кислота + бромъ) при кипяченiи ея серебряной соли съ водою, а также на основанiи полученiя этихъ кислотъ изъ глiоксаля путемъ цiангидридной реакцiи. Конечно, при этихъ синтезахъ получаются недѣятельныя формы (**186**).

По данной формулѣ въ частицѣ винной кислоты содержатся два асимметричныхъ углеродныхъ атома. Формулы такихъ соединенiй мы

будемъ обозначать C(*abc*)—C(*def*). Группы, связанныя съ каждымъ асимметричнымъ атомомъ, въ этой формулѣ неодинаковы; въ такомъ случаѣ асимметричные атомы углерода называютъ неравнозначными. Итакъ какъ группировка на каждомъ изъ этихъ углеродныхъ атомовъ можетъ обусловить правое и лѣвое вращеніе, то въ соединеніи съ двумя неравнозначными атомами углерода возможны слѣдующія комбинаціи:

	1	2	3	4
C(*abc*)	право	право	лѣво	лѣво
|				
C(*def*)	право	лѣво	лѣво	право—

другими словами, возможны четыре изомера, не считая тѣхъ, которые состоятъ изъ равныхъ количествъ двухъ изомеровъ (1 съ 3; 2 съ 4).

Если въ молекулѣ присутствуютъ три неравнозначныхъ асимметричныхъ атома углерода, то число изомеровъ удваивается, т. е. становится равнымъ $2^3=8$, такъ какъ тогда каждая изъ четырехъ вышеприведенныхъ комбинацій соединяется еще съ третьимъ право- или лѣвовращающимъ углероднымъ атомомъ. На основаніи тѣхъ же самыхъ разсужденій мы можемъ прійти къ заключенію, что присутствіе *n* асимметричныхъ атомовъ углерода даетъ 2^n изомеровъ, совершенно не считая неактивныхъ соединеній, которыя могутъ быть получены смѣшиваніемъ попарно активныхъ, но вращающихъ въ разныя стороны изомеровъ.

Но винная кислота представляетъ вещество, асимметрическіе углероды котораго связаны съ одинаковыми группами, т. е. равнозначны.

Поэтому случаи 2 и 4 тождественны, вмѣстѣ съ тѣмъ нужно ожидать три изомера. Такъ какъ кромѣ того 1 и 3 могутъ давать рацемическое вещество, то все число оптическихъ изомеровъ будетъ 4, именно:

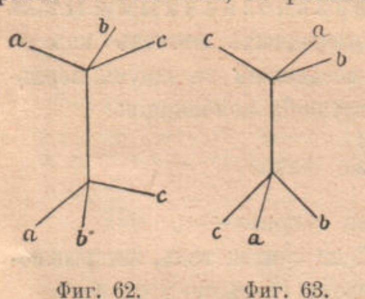
	1	2	3	4
$CH(OH)(CO_2H)$	право	право	лѣво	недѣятельная комбинація
|				1 и 3
$CH(OH)(CO_2H)$	право	лѣво	лѣво	

Перечисленныя выше четыре кислоты $C_4H_6O_6$ по своимъ свойствамъ и соотвѣтствуютъ въ дѣйствительности этимъ четыремъ теоретически возможнымъ кислотамъ, такъ какъ правая и лѣвая кислоты могутъ быть выражены соотвѣтственно 1 и 3; оба углеродныхъ атома вращаютъ плоскость поляризаціи по одному и тому же направленію и поэтому усиливаютъ дѣйствіе другъ друга. Оптически недѣятельная кислота 2—антивинная кислота, такъ какъ здѣсь равныя по величинѣ, но противоположныя по направленію вращающія дѣйствія углеродныхъ атомовъ уничтожаютъ другъ друга. Наконецъ, виноградная кислота—изомеръ 4.

Между двумя недѣятельными изомерами—виноградной и антивинной кислотами—существуетъ важная разница. Одна получается смѣшиваньемъ равныхъ количествъ правой и лѣвой винныхъ кислотъ и можетъ быть снова разложена на составныя части, другая же, напротивъ, не можетъ быть разложена, такъ какъ она состоитъ изъ однородныхъ

молекулъ. Вращеніе, производимое правой и лѣвой кислотами, конечно, равно по величинѣ, но различно по знаку. Здѣсь мы можемъ привести данное Е. Фишеромъ упрощенное начертаніе пространственныхъ формулъ, которое и дальше окажетъ намъ много услугъ; ф.ф. 62 и 63 даютъ наглядное изображеніе связанныхъ между собою атомовъ углерода въ соединеніи

$$\begin{array}{c} Cabc \\ | \\ Cabc \end{array} \quad (\mathbf{169}).$$



Фиг. 62. Фиг. 63.

Если представить себѣ, что связи углеродныхъ атомовъ лежатъ въ плоскости чертежа, то связи *a* и *c* направлены назадъ, а *b*—впередъ. Представимъ себѣ, что *a*, *b* и *c* проэктируются на плоскость чертежа, причемъ *a* и *c* направлены одновременно такъ, что линія *ac* становится перпендикулярно къ линіи соединенія, а *b* служитъ продолженіемъ ея. Тогда мы получаемъ слѣдующую фигуру I:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & & \text{II.} \\ \begin{array}{c} b \\ a\!-\!\!\mid\!\!-\!c \\ \mid \\ a\!-\!\!\mid\!\!-\!c \\ b \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{c} a \\ c\!-\!\!\mid\!\!-\!b \\ \mid \\ c\!-\!\!\mid\!\!-\!b \\ a \end{array} \end{array}.$$

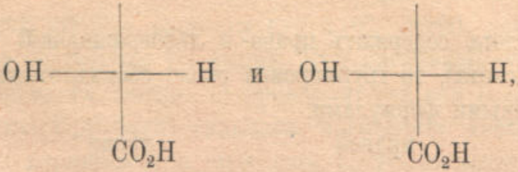
Если фиг. 62 повернуть около ея вертикальной оси такъ, что напримѣръ *a* будетъ направлена отъ плоскости чертежа впередъ (фиг. 63), то проэктированье дастъ фигуру II, которую мы получимъ изъ проэкціи фиг. 62, передвигая *a*, *b* и *c* на одно мѣсто.

При цѣпи изъ нѣсколькихъ углеродныхъ атомовъ (напр., изъ четырехъ) совершенно такимъ же способомъ мы получимъ фигуру проэкціи:

$$\begin{array}{c} \mid \\ -\!\!\mid\!\!- \\ -\!\!\mid\!\!- \\ -\!\!\mid\!\!- \\ -\!\!\mid\!\!- \\ \mid \end{array}$$

. Это можно увидѣть, если фигуры въ п. **169** повернуть плоскостью, въ которой лежатъ линіи соединенія углеродныхъ атомовъ, перпендикулярно къ плоскости чертежа и затѣмъ проэктировать ихъ указаннымъ способомъ.

Если проэкціонную фигуру для двухъ асимметричныхъ атомовъ углерода мы разсѣчемъ по срединѣ вертикальной линіи горизонтально и затѣмъ верхнюю половину повернемъ на 180° въ плоскости чертежа, то получимъ тождественную группировку HO, H и CO_2H около асимметричнаго углерода:



такъ что оба асимметричные атома производятъ вращенiе плоскости поляризацiи въ одномъ направленiи. Примемъ, что эта группировка соотвѣтствуетъ вращенiю вправо.

Если оба углеродныхъ атома будутъ связаны (передвиженiемъ одной проэкцiи въ плоскости рисунка), то получится фигура:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ H & — | — & OH \\ OH & — | — & H \\ & CO_2H & \end{array},$$

которая такимъ образомъ представляетъ собою проэкцiонную формулу правовращающей кислоты.

У лѣвовращающей кислоты группировка на обоихъ углеродныхъ атомахъ должна быть зеркальнымъ изображенiемъ группировки въ правовращающей кислотѣ (**53**), т. е.

$$\begin{array}{ccc} H & — | — & OH \\ & CO_2H & \end{array} \quad и \quad \begin{array}{ccc} H & — | — & OH \\ & CO_2H & \end{array}$$

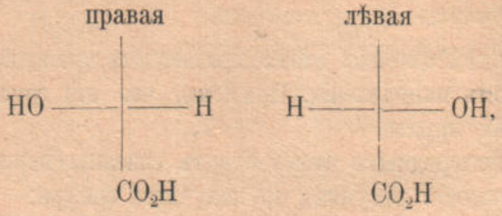
и при соединенiи ихъ проэкцiонная формула лѣвовращающей кислоты будетъ:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ HO & — | — & H \\ H & — | — & HO. \\ & CO_2H & \end{array}$$

Полученныя такимъ образомъ схемы правой и лѣвой винныхъ кислотъ не могутъ покрывать одна другую при передвиженiи ихъ въ плоскости чертежа;[1]) значитъ, онѣ различны.

[1]) Эти проэкцiонныя формулы могутъ совпасть одна съ другою только при поворачиваньи одной изъ нихъ на 180° около линiи H—OH. Но при этомъ мы вышли бы изъ плоскости проэкцiи, и потому такой прiемъ недопустимъ. На модели можно убѣдиться, что пространственныя формулы не могутъ совпадать другъ съ другомъ.

Если кислота содержитъ право- и лѣвовращающій атомы углерода (антивинная кислота), то группировка около обоихъ этихъ атомовъ выразится проэкціонными формулами:



такъ что для самой кислоты получится формула:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ HO - & | & - H \\ HO - & | & - H \\ & CO_2H & \end{array}.$$

И наконецъ проэкціонная формула виноградной кислоты будетъ тогда:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ H - & | & - OH \\ OH - & | & - H \\ & CO_2H & \\ & \text{правая} & \end{array} + \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ OH - & | & - H \\ H - & | & - OH \\ & CO_2H & \\ & \text{лѣвая} & \end{array}.$$

Правая винная кислота.

192. Кислая каліевая соль этой кислоты $C_4H_5O_6K$, трудно растворимая въ водѣ, находится въ соку винограда; вслѣдствіе своей еще меньшей растворимости въ разбавленномъ спиртѣ, она выпадаетъ при броженіи этого сока вмѣстѣ съ дрожжами; въ видѣ бѣлой или красной массы она отлагается на стѣнкахъ бочекъ и называется **винным ъ камнемъ**. Очищенный кристаллизаціей винный камень продается въ размолотомъ видѣ подъ названіемъ **кремортартара**. Для полученія правой винной кислоты винный камень кипятится съ соляной кислотой и изъ полученнаго раствора известковымъ молокомъ осаждается кальціевая соль винной кислоты, $CaC_4H_4O_6$. Послѣ промыванія полученнаго осадка онъ разлагается сѣрной кислотой, при чемъ выпадаетъ гипсъ, и кислота переходитъ въ растворъ. Изъ раствора при выпариваньи получается кислота въ видѣ большихъ прозрачныхъ кристалловъ состава $C_4H_6O_6$ (т. е. безъ кристаллизаціонной воды).

Правая винная кислота плавится при 170°, легко растворяется въ водѣ и спиртѣ и нерастворима въ эфирѣ. При нагрѣваніи выше ея точки плавленія она переходитъ, смотря по продолжительности и высотѣ нагрѣванія, въ ангидриды. При болѣе сильномъ нагрѣваніи масса бурѣетъ и начинаетъ пахнуть карамелью, а при еще болѣе сильномъ нагрѣваніи происходитъ обугливанье съ образованіемъ пировиноградной и пировинной кислотъ. При дѣйствіи извѣстнаго рода бактерій правая кислота превращается въ янтарную.

Кромѣ кислой каліевой соли правая винная кислота даетъ еще легко растворимую въ водѣ среднюю каліевую соль и сурьмяное соединеніе состава $2[KO_2C\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO_2(SbO)]+H_2O$, которое вслѣдствіе его сильнаго рвотнаго дѣйствія называется рвотнымъ камнемъ; онъ получается при кипяченіи въ водѣ кислой каліевой соли кислоты съ окисью сурьмы. Легко растворимъ въ водѣ.

Въ присутствіи винной кислоты изъ растворовъ многихъ металлическихъ солей невозможно осадить ихъ окиси ѣдкими щелочами. Такъ, напримѣръ, въ присутствіи винной кислоты изъ солей мѣди KOH не осаждаетъ $Cu(OH)_2$. Смѣсь сѣрнокислой мѣди, винной кислоты и ѣдкаго кали (въ избыткѣ) извѣстна подъ названіемъ фелинговой жидкости. Послѣдняя является весьма часто примѣняемымъ реагентомъ для опредѣленія возстановительной способности веществъ, такъ какъ возстановители выдѣляютъ изъ темноголубого раствора фелинговой жидкости желтокрасный осадокъ закиси мѣди (или гидратъ ея).

Въ этихъ щелочныхъ мѣдныхъ растворахъ гидроксилы среднихъ атомовъ углерода вступаютъ въ реакцію съ гидратомъ окиси мѣди, такъ какъ 1 мол. щелочной соли винной кислоты растворяетъ 1 мол. гидрата окиси мѣди; такія щелочномѣдныя соли винной кислоты получены и въ видѣ кристалловъ, напримѣръ, соединеніе $C_4H_2O_6Na_2Cu+2H_2O$, имѣющее строеніе

$$Cu\begin{cases} O\cdot CH\cdot CO_2Na \\ \quad\;\cdot \\ O\cdot CH\cdot CO_2Na \end{cases} +2H_2O.$$

Въ водномъ растворѣ это соединеніе іонизируетъ на Na и сложный аніонъ $Cu\begin{cases} O\cdot CH\cdot CO_2 \\ \quad\;| \\ O\cdot CH\cdot CO_2 \end{cases}$; это слѣдуетъ во-первыхъ изъ того, что жидкость не даетъ обычныхъ реакцій на іоны мѣди, такъ какъ не выпадаетъ гидрата окиси мѣди, не смотря на то, что жидкость имѣетъ щелочную реакцію, и во-вторыхъ изъ того, что при электролизѣ мѣдь уходитъ къ аноду.

Фелингову жидкость нельзя долго хранить и поэтому ее лучше готовить передъ самымъ употребленіемъ. Другой щелочной растворъ мѣди, употребляемый для тѣхъ же цѣлей и гораздо болѣе устойчивый, данъ Остомъ, состоитъ изъ смѣси сѣрнокислой мѣди съ кислымъ и среднимъ углекислымъ каліемъ и содержитъ ра - творимую двойную углекислую соль мѣди и калія.

Лѣвая винная кислота.

Она получается изъ виноградной кислоты. Кромѣ оптическихъ свойствъ, она какъ и ея соли, показываетъ тѣ же свойства, что и правая кислота. Ея соли съ активными алкалоидами, какъ основанія, все же отличаются по растворимости отъ солей правой кислоты.

Виноградная кислота.

193. Въ п. **186** мы видѣли, что оптически дѣятельныя вещества нагрѣваніемъ превращаются въ недѣятельныя, т. е. въ смѣсь равныхъ количествъ двухъ вращающихъ въ противоположныя стороны изомеровъ. Этотъ процессъ можетъ быть сильно облегченъ присутствіемъ нѣкоторыхъ веществъ. Такъ и въ данномъ случаѣ: правая винная кислота при нагрѣваніи въ теченіе 8 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ съ растворомъ ѣдкаго натра становится недѣятельной: если же ее нагрѣвать съ одной водой, то придется нагрѣвать гораздо дольше и до болѣе высокой температуры, чтобы произвести то же превращеніе. При этомъ получается также и антивинная кислота (**194**).

Недѣятельность объясняется тѣмъ, что половина кислоты переходитъ въ видоизмѣненіе съ противоположнымъ вращеніемъ. Поэтому, если правой винной кислотѣ соотвѣтствуетъ схема:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ H-|-OH \\ OH-|-H \\ CO_2H \end{array},$$

то лѣвовращающая винная кислота изобразится схемою:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ HO-|-H \\ H-|-OH. \\ CO_2H \end{array}$$

По этимъ схемамъ видно, что обмѣнъ группъ, вслѣдствіе котораго одно активное соединеніе превращается въ вращающій въ другую сторону изомеръ (**186**), долженъ совершиться у обоихъ асимметричныхъ углеродныхъ атомовъ, если правая кислота должна превратиться въ лѣвую.

Виноградная кислота труднѣе растворяется въ водѣ, чѣмъ обѣ активныя кислоты и отличается отъ нихъ формой своихъ кристалловъ. Въ кристаллическомъ состоянія она имѣетъ составъ $2C_4H_6O_6+2H_2O$. И соли ея отличаются отъ соотвѣтствующихъ солей активныхъ кислотъ по содержанію кристаллизаціонной воды. Что она состоитъ изъ обѣихъ активныхъ кислотъ, показалъ еще Пастеръ, получивъ ее при смѣшиваньи растворовъ правой и лѣвой кислотъ. Если растворы эти концентрированы, то при смѣшиваньи происходитъ выдѣленіе тепла и болѣе трудно раствори-

мая винная кислота выкристаллизовывается. Наоборотъ, виноградная кислота можетъ быть расщеплена на обѣ эти кислоты.

Виноградная кислота, которая въ твердомъ состоянiи, какъ мы видѣли, отличается отъ правой и лѣвой винныхъ кислотъ, въ растворѣ или въ газообразной формѣ (въ видѣ сложныхъ эфировъ) состоитъ только изъ смѣси обѣихъ активныхъ кислотъ; по крайней мѣрѣ пониженiе точки замерзанiя ея жидкихъ растворовъ даетъ составъ ея молекулы $C_4H_6O_6$, и плотность пара ея сложныхъ эфировъ тоже указываетъ на простую, а не двойную молекулу.

Терминъ—рацемическiй происходитъ отъ латинскаго названiя виноградной кислоты, *acidum racemicum*, на которой Пастеромъ впервые была подмѣчена та оптическая недѣятельность, которая обусловливается присутствiемъ равныхъ количествъ изомеровъ, вращающихъ плоскость поляризованнаго луча въ разныя стороны.

Антивинная кислота (мезовинная).

194. Эта кислота такъ же, какъ и виноградная, оптически недѣятельна, но не можетъ быть разложена на дѣятельныя составныя части. Она получается вмѣстѣ съ виноградной кислотой при кипяченiи правой винной кислоты въ избыткѣ натроваго щелока съ обратнымъ холодильникомъ въ теченiе нѣсколькихъ часовъ.

Если мы обозначаемъ правую винную кислоту формулой

$$\begin{array}{r|l} & CO_2H \\ HO- & -H \\ H- & -OH \\ & CO_2H \end{array},$$

то найдемъ, что для образованiя антивинной кислоты

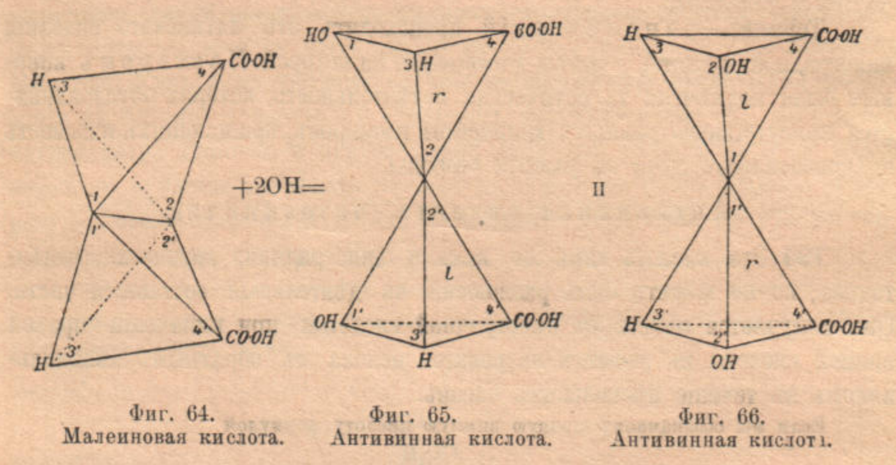
$$\begin{array}{r|l} & CO_2H \\ OH- & -H \\ OH- & -H \\ & CO_2H \end{array}$$

достаточно, если произойдетъ обмѣнъ группъ только у одного асимметричнаго атома углерода, тогда какъ для образованiя виноградной кислоты необходимо, чтобы перегруппировка произошла у обоихъ атомовъ. Сообразно этому, какъ при кипяченiи правой винной кислоты съ растворомъ ѣдкаго натра, такъ и при нагрѣванiи ея съ разведенной соляной кислотой сначала получается антивинная кислота, а затѣмъ уже виноградная. Поэтому вѣроятно, что виноградная кислота получается изъ первоначально образующейся антивинной кислоты. Только при болѣе энергичной обработкѣ правой кислоты концентрированными щелочами изъ нея прямо получается виноградная кислота.

Кислая калiевая соль антивинной кислоты легче растворима въ холодной водѣ, чѣмъ соотвѣтствующiя соли другихъ винныхъ кислотъ.

195. Съ изложеннымъ выше представленіемъ стереоструктуры (структуры въ пространствѣ) винныхъ кислотъ совершенно согласуется зависимость между этими кислотами съ одной стороны и кислотами фумаровой и малеиновой (**170**)—съ другой; именно, виноградную и антивиноградную кислоту можно получить изъ послѣднихъ, окисляя ихъ $KMnO_4$, при чемъ присоединяются двѣ гидроксильныхъ группы; и при этомъ всегда фумаровая кислота даетъ виноградную, а малеиновая—антивинную. Можно представить, что съ присоединеніемъ двухъ OH къ малеиновой кислотѣ порывается или связь 1·1′ или 2·2′ на фиг. 64.

Отсюда получаются конфигураціи для винныхъ кислотъ (ф.ф. 65 и 66):



Фиг. 64. Малеиновая кислота. Фиг. 65. Антивинная кислота. Фиг. 66. Антивинная кислота.

или въ проэкціонныхъ формулахъ:

$$\begin{array}{c|c} \multicolumn{2}{c}{H} \\ OH- & -CO_2H \\ OH- & -CO_2H \\ \multicolumn{2}{c}{H} \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c|c} \multicolumn{2}{c}{OH} \\ H- & -CO_2H \\ H- & -CO_2H \\ \multicolumn{2}{c}{OH} \end{array}.$$

Эти повидимому различныя конфигураціи въ дѣйствительности тождественны, что легко видѣть при другомъ способѣ начертанія (**191**):

$$\begin{array}{c|c} \multicolumn{2}{c}{HO} \\ CO_2H- & -H \\ CO_2H- & -H \\ \multicolumn{2}{c}{HO} \end{array}.$$

Если эту формулу повернуть въ плоскости чертежа на 180°, то она совпадетъ съ первой. При сравненіи съ схемами п. **196** мы видимъ, что это конфигурація антивинной кислоты. Такимъ образомъ оказывается, что присоединеніемъ 2OH къ малеиновой кислотѣ получается антивинная кислота.

Иначе обстоитъ дѣло съ присоединеніемъ 2OH къ фумаровой кислотѣ, о чемъ даютъ представленіе ф.ф. 67, 68 и 69.

Здѣсь, смотря по тому, разрывается ли вслѣдствіе присоединенія 2OH связь 1·1′ или 2·2′, получаются двѣ конфигураціи, которыя ни при какихъ поворачивань-

яхъ не могутъ совпасть другъ съ другомъ, что еще яснѣе видно на слѣдующихъ проэкціонныхъ формулахъ:

$$\begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ HO- & | & -H \\ HO- & | & -CO_2H \\ & H & \end{array} \quad = \quad \begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ HO- & | & -H \\ H- & | & -OH \\ & CO_2H & \end{array}$$

и

$$\begin{array}{rcl} & HO & \\ CO_2H- & | & -H \\ H- & | & -CO_2H \\ & HO & \end{array} \quad = \quad \begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ H- & | & -HO \\ HO- & | & -H \\ & CO_2H & \end{array}$$

$+2OH=$ и

Фиг. 67.
Фумаровая кислота.

Фиг. 68. Фиг. 69.
Виноградная кислота.

При сравненіи съ проэкціонными формулами (**191**) мы видимъ тождество этихъ формулъ съ правой и лѣвой винными кислотами.

О рацемическихъ веществахъ и ихъ расщепленіи на оптически дѣятельныя составныя части.

196. Опытъ показалъ, что изомеры, оптически дѣятельные, но вращающіе плоскость поляризаціи въ противоположныя стороны, совершенно сходны по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ; только по способности вращенія и нѣкоторымъ еще мало изученнымъ физіологическимъ дѣйствіямъ они отличаются одинъ отъ другого. У нихъ одинаковы растворимость, точки плавленія и кипѣнія, ихъ соли кристаллизуются съ одинаковымъ количествомъ молекулъ кристаллизаціонной воды и т. д. Поэтому разложеніе рацемическаго вещества на активные изомеры и невозможно при помощи обычныхъ способовъ, такъ какъ эти способы и основываются именно на различіи физическихъ и химическихъ свойствъ.

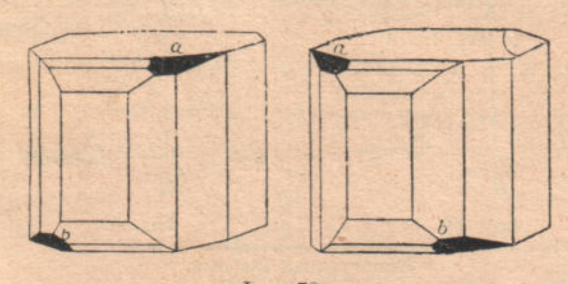
Пастеръ далъ три способа такого раздѣленія. Первый способъ основывается на томъ, что растворъ солей рацемическихъ кислотъ при медленной кристаллизаціи выдѣляетъ отдѣльные кристаллы солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ, которые отличаются по своему виду, а поэтому могутъ быть просто отобраны другъ отъ друга. Пастеръ производилъ также раздѣленіе посредствомъ отбиранія кристалловъ натріевоаммонійной соли $C_8H_8O_{12}Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$.

Позднѣе Вант'Гоффъ нашелъ, что кристаллы солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ выдѣляются отдѣльно другъ отъ друга только при температурѣ ниже 28^0, тогда какъ при высшей температурѣ кристаллизуется соль виноградной кислоты. Слѣдовательно, точка превращенія („Неорг. Химія“ п. **70**) этой соли лежитъ при 28^0.

$$2Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O \rightleftarrows C_8H_8O_{12}Na_2(NH_4)_2 \cdot 2H_2O + 6H_2O.$$

Натріевоаммонійная соль правой+лѣвой винныхъ кислотъ. — Натріевоаммонійная соль виноградной кислоты.

На фиг. 70 изображены формы кристалловъ солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ; на рисункѣ видно, что они отличаются различнымъ положеніемъ плоскостей *a* и *b*: кристаллы относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему отраженію въ зеркалѣ; что у одного находится по правую сторону, у другого лежитъ по лѣвую, и никакими поворачиваньями они не могутъ быть приведены къ совпаденію другъ съ другомъ.



Фиг. 70.
Формы кристалловъ натріевоаммонійныхъ солей винныхъ кислотъ.

Второй методъ отдѣленія, найденный Пастеромъ, покоится на различной растворимости солей активныхъ кислотъ, если основаніемъ для образованія этихъ солей служитъ активное вещество. Если основаніе, съ которымъ соединяется правая или лѣвая кислота, оптически недѣятельно (какъ въ соляхъ металловъ), то внутреннее строеніе молекулы кислоты не претерпѣваетъ измѣненій при образованіи соли. Конфигурація молекулъ соли, точно такъ же, какъ и молекулъ свободной кислоты, можетъ быть изображена схемами, относящимися между собою, какъ предметъ къ своему зеркальному изображенію; но конфигураціи эти измѣняются при соединеніи право- или лѣвовращающей кислоты съ активнымъ, напр., правовращающимъ основаніемъ: тогда конфигурація молекулъ одной соли уже не является зеркальнымъ отраженіемъ другой, и такъ какъ только

зеркальная изомерія обусловливаетъ сходство физическихъ свойствъ, то вмѣстѣ съ отсутствіемъ первой исчезаетъ и послѣднее. Виноградную кислоту, напр., легко расщепить при помощи ея цинхониновой соли, такъ какъ цинхониновая соль лѣвой кислоты трудно растворима и поэтому выкристаллизовывается раньше соли правой винной кислоты. Для разложенія на активные изомеры молочной кислоты пользуются преимущественно ея стрихниновыми солями и т. д.

Превращеніе оптически активныхъ изомерныхъ соединеній въ другія, конфигурація которыхъ не представляетъ зеркальнаго изображенія первыхъ, можетъ производиться другимъ способомъ. При кислотахъ, напримѣръ, образованіемъ сложныхъ эфировъ съ оптически активнымъ спиртомъ. Тогда какъ скорость образованія эфира съ оптически недѣятельнымъ спиртомъ для обоихъ „оптическихъ антиподовъ“ должна быть совершенно одинакова вслѣдствіе полной симметричности строенія получаемаго эфира, скорости эти, какъ при обыкновенныхъ изомерахъ, должны дѣлаться различными, какъ только получаемые эфиры перестаютъ быть зеркальнымъ изображеніемъ другъ друга. Дѣйствительно, Марквальдъ, нагрѣвая рацемическую смѣсь правой и лѣвой миндальныхъ кислотъ (**357**,3) съ метиломъ (**372**), какъ активнымъ спиртомъ, въ теченіе часа до 155°, нашелъ, что не вступившая въ реакцію этерификаціи кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Точно такимъ же способомъ можетъ примѣняться и образованіе амидовъ изъ смѣси активныхъ основаній съ активной кислотой для раздѣленія этихъ основаній на ихъ составныя оптически дѣятельныя части.

Третій способъ Пастера основывается на способности микроорганизмовъ потреблять молекулы одной конфигураціи въ качествѣ пищи. Если, напримѣръ, въ очень слабый растворъ молочной кислоты прибавить питательныхъ солей для бактерій и потомъ ввести въ него бактеріи Bacillus acidi laevolactici, то недѣятельный сначала растворъ постепенно дѣлается все болѣе и болѣе лѣвовращающимъ, такъ какъ бактеріи разлагаютъ въ другія вещества только правовращающую кислоту. Если ввести споры плѣсневого грибка Penicillium glaucum въ разведенный растворъ виноградной кислоты, то онѣ размножаются, и остается растворъ лѣвовращающей винной кислоты, тогда какъ первая кислота разлагается и исчезаетъ.

Принципъ этого способа одинаковъ съ принципомъ предыдущаго. Именно, организмы во время роста производятъ особенныя вещества, такъ называемыя энзимы, которыя невыясненымъ еще способомъ производятъ разложеніе другихъ веществъ. Энзимы оптически активны; поэтому и ихъ дѣйствіе на оптическіе антиподы должно быть объяснено аналогично вышеуказаннымъ случаямъ.

197. Если рацемическое вещество жидко или газообразно, то оно по большей части состоитъ изъ обоихъ антиподовъ; мы видѣли уже это на виноградной кислотѣ и ея эфирахъ (195). Если же оно кристаллично, то возможны три случая. Во-первыхъ, кристаллы сами по себѣ могутъ быть право- и лѣвовращающими, такъ что ихъ можно раздѣлить отбираніемъ. Въ такихъ случаяхъ рацемическое вещество называется конгломератомъ антиподовъ.

Во-вторыхъ, можетъ получаться дѣйствительное соединеніе право- и лѣвовращающаго видоизмѣненія. Въ этомъ случаѣ мы имѣемъ рацемическое соединеніе. Образованіе его можетъ быть сравнено съ образованіемъ двойной соли, когда растворъ, содержащій двѣ соли, заставляютъ кристаллизоваться при опредѣленныхъ условіяхъ.

И для третьяго случая аналогичнымъ является выкристаллизовыванье смѣшанныхъ растворовъ солей; но отношеніе солей въ отдѣльныхъ кристаллахъ варьируетъ. Обыкновенно соли могутъ выкристаллизовываться вмѣстѣ во всѣхъ отношеніяхъ, но во многихъ случаяхъ отношеніе ихъ другъ къ другу (по количеству) можетъ измѣняться только въ опредѣленныхъ границахъ. При такой совмѣстной кристаллизаціи солей получаются такъ называемые смѣшанные кристаллы; если такое явленіе происходитъ при оптическихъ антиподахъ, то мы получаемъ т. наз. псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы.

Что выкристаллизуется изъ даннаго раствора или расплавленной массы рацемическаго вещества (конгломератъ, рацемическое вещество или псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы), можетъ зависѣть между прочимъ и отъ температуры, при которой происходитъ кристаллизація. Одинъ случай мы уже изучили на натріевоаммонійной соли виноградной кислоты; выше 28° изъ раствора этой соли выкристаллизовывается рацемическое вещество (соль виноградной кислоты), ниже этой температуры выдѣляются соли винныхъ кислотъ (т. е. конгломератъ).

Бакуисъ Розебумъ (Bakhuis Roozeboom) далъ способъ, по которому можно различать эти три категоріи веществъ. При конгломератѣ это очень просто. Если приготовить насыщенный растворъ его, то растворъ этотъ будетъ насыщенъ какъ по отношенію къ правовращающему, такъ и лѣвовращающему изомеру; такой растворъ, конечно, оптически недѣятеленъ. Если къ раствору прибавить кристаллъ право- или лѣвовращающаго вещества и взболтать растворъ, то кристаллъ уже не растворится, такъ какъ растворъ насыщенъ и по отношенію къ прибавляемому веществу. Слѣдовательно, количество раствореннаго вещества должно остаться то же самое и растворъ, какъ и до этого, остается недѣятельнымъ. Если же мы имѣемъ рацемическое соединеніе, то первоначальный растворъ, насыщенный по отношенію къ этому соединенію, можетъ не быть насыщеннымъ по отношенію къ обѣимъ активнымъ модификаціямъ. Поэтому если прибавить къ этому насыщенному раствору право- или лѣвовращающаго вещества, то общее количество раствореннаго вещества измѣняется, и растворъ дѣлается оптически активнымъ. Не такъ просто распознать псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы.

Оксикислоты высшей основности.

198. Изъ нихъ должна быть упомянута только очень распространенная въ растительномъ царствѣ лимонная кислота $C_6H_8O_7 + H_2O$, которую нашли даже въ молокѣ. Ее получаютъ изъ сока недозрѣлыхъ лимоновъ, въ которомъ содержится 6—7% свободной кислоты. Для вы-

дѣленія ея изъ лимоннаго сока пользуются свойствомъ ея трикальціевой соли, легко растворимой въ холодной водѣ и нерастворимой въ горячей; свободная лимонная кислота получается обработкой ея соли слабой сѣрной кислотой.

Другой способъ полученія основывается на томъ, что она получается при броженіи изъ глюкозы или сахара подъ дѣйствіемъ двухъ плѣсневыхъ грибковъ (*Citromyces Pfefferianus* и *C. glaber*).

Синтетически ее можно получить слѣдующимъ способомъ, дающимъ представленіе и о ея строеніи. Исходятъ изъ симметричнаго дихлоргидрина $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ (**162**), превращая его окисленіемъ въ симметричный дихлорацетонъ. Путемъ ціангидридной реакціи изъ него получаютъ:

$$CH_2Cl \cdot C \begin{cases} OH \\ CH_2Cl \\ CN \end{cases}$$

и обмыливаніемъ послѣдняго—оксикислоту

$$CH_2Cl \cdot C \begin{cases} OH \\ CH_2Cl. \\ COOH \end{cases}$$

Обработкой ея ціанистымъ каліемъ получаютъ диціанистое соединеніе, которое, наконецъ, при обмыливаньи даетъ лимонную кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CN \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \\ | \\ CH_2\text{-}CN \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \\ | \\ CH_2\text{-}CO_2H \end{array}.$$

Спиртовая функція лимонной кислоты видна изъ того, что при обработкѣ ея триэтиловаго эфира хлористымъ ацетиломъ получается ацетилпроизводное.

Лимонная кислота выдѣляется съ одной молекулой воды въ видѣ прозрачныхъ водянистаго вида кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ и спиртѣ. Если водный растворъ лимонной кислоты выпаривать до тѣхъ поръ, пока температура его подымется до 130°, то при охлажденіи раствора выпадаетъ безводная лимонная кислота въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ съ точкою плавленія 153°. Она употребляется для приготовленія освѣжительныхъ напитковъ, какъ цѣлебное средство, а также примѣняется въ ситцепечатаніи.

Амидокислоты.

199. Амидокислотами называются кислоты, въ которыхъ связанный съ углеродомъ водородъ замѣщенъ амидогруппой. Онѣ очень важны въ физіологическомъ отношеніи, такъ какъ многія изъ нихъ являются продуктами распаденія бѣлковъ, а нѣкоторыя встрѣчаются и въ природѣ. Син-

тетически онѣ могутъ получаться различными способами:

1) Аналогично аминамъ дѣйствіемъ амміака на галоидопроизводныя жирныхъ кислотъ:

$$H_2N\cdot\boxed{H+Cl}\,H_2C\cdot COOH = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H + HCl;$$

2) возстановленіемъ кислотныхъ оксимовъ при помощи натріевой амальгамы:

$$R\cdot C{=}NOH\cdot CO_2H + 4H = R\cdot CHNH_2\cdot CO_2H + H_2O.$$

Слѣдовательно, при помощи этой реакціи мы можемъ превращать кетонокислоты въ амидокислоты.

3) α-Амидокислоты получаются при дѣйствіи амміака на ціангидрины альдегидовъ или кетоновъ и послѣдующемъ обмыливаньи полученныхъ нитриловъ, напримѣръ:

$$CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right. \rightarrow CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix}\right. + NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}H\\NH_2\\CN\end{matrix}\right. \rightarrow CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}H\\NH_2\\COOH\end{matrix}\right. .$$

У амидокислотъ соединены двѣ противоположныя функціи въ одной частицѣ; онѣ даютъ соли какъ съ кислотами, такъ и съ основаніями, т. е. одновременно являются основаніями и кислотами.

Замѣщеніе водороднаго атома амидогруппы радикаломъ даетъ болѣе сложные амидокислоты. Съ хлорангидридами кислотъ, напримѣръ, онѣ даютъ, какъ и при дѣйствіи амміака, амиды кислотъ, только въ послѣднихъ атомъ водорода въ амидогруппѣ замѣщенъ:

$$R\cdot CO\boxed{Cl+H}\,HN\cdot CH_2\cdot CO_2H = R\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH + HCl.$$

Соединенія послѣдняго рода являются, слѣдовательно, одновременно амидокислотами и амидами кислотъ.

Извѣстны также и различныя амидокислоты, въ которыхъ водородный атомъ амидогруппы замѣщенъ предѣльнымъ углеводороднымъ радикаломъ. Онѣ получаются при дѣйствіи на галоидокислоты не амміака, а амина, напр.:

$$(CH_3)_2N\boxed{H+Cl}\,CH_2\cdot CO_2H = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H + HCl.$$

Амидокислоты даютъ большинство характерныхъ для аминовъ реакцій. Характерна, напримѣръ, реакція съ азотистой кислотой, при дѣйствіи которой здѣсь точно такъ же получаются оксикислоты, какъ спирты изъ первичныхъ аминовъ.

Въ амидокислотахъ повторяются тѣ же самыя характерныя отличія, которыя обусловливаются положеніемъ амидогруппы по отношенію къ карбоксильной группѣ, какъ это мы уже могли наблюдать въ оксикисло-

тахъ и галоидокислотахъ (**178** и **183**). α-амидокислоты легко даютъ ангидриды (амиды кислотъ), причемъ изъ двухъ частицъ амидокислоты выдѣляются двѣ частицы воды:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot NH|H \quad HO|OC \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO\,OH \quad +H|HNCH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_2NH\cdot OC \\ | \qquad\quad | \\ CO-HNCH_2 \end{matrix}.$$

β-амидокислоты легко разлагаются, образуя амміакъ и ненасыщенныя кислоты. Такъ, напримѣръ, β-амидопропіоновая кислота (полученная изъ β-іодопропіоновой кислоты при нагрѣваніи съ амміакомъ) даетъ акриловую кислоту:

$$CH_2|NH_2|C|H|H\cdot CO_2H = NH_3 + CH_2{:}CH\cdot CO_2H.$$

Наконецъ γ-амидокислоты образуютъ при такихъ же условіяхъ, какъ и γ-оксикислоты, внутренніе ангидриды, построенные аналогично лактонамъ и получившіе названіе „лактамовъ“

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH|H \qquad\qquad OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH\text{———————} \end{matrix}.$$

γ-амидомасляная кислота. — лактамъ γ-амидомасляной кислоты.

Эфиры амидокислотъ могутъ быть получены обыкновеннымъ путемъ, т. е. пропусканіемъ хлористаго водорода въ растворъ этихъ кислотъ въ абсолютномъ спиртѣ (**94**). Сначала при этомъ получаются солянокислыя соли эфировъ (напр. $HCl\cdot H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ солянокислый гликоколевый эфиръ), такъ какъ амидогруппа въ этихъ эфирахъ обладаетъ своими обыкновенными основными свойствами. Самъ сложный эфиръ можетъ быть полученъ изъ этихъ солей разложеніемъ на холоду воднаго раствора ихъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали или поташа и выщелачиваньемъ жидкости эфиромъ. Е. Фишеръ показалъ, что эти сложные эфиры очень удобны для отдѣленія и очистки амидокислотъ и это представляетъ большое значеніе для химіи протеиновыхъ веществъ, такъ какъ они при дѣйствіи какъ кислотъ, такъ и основаній даютъ въ видѣ главныхъ продуктовъ своего распаденія рядъ амидокислотъ.

Отдѣльные члены.

200. Гликоколь, амидоуксусная кислота $NH_2\cdot CH_2CO_2H$. Это соединеніе, называемое за свой сладкій вкусъ „клеевымъ сахаромъ“, можно получить изъ клея кипяченіемъ его съ слабой сѣрной кислотой или баритовой водой. Его получаютъ также изъ гиппуровой кислоты, содержащейся въ лошадиной мочѣ. Послѣдняя представляетъ собою гликоколь, въ которомъ одинъ водородъ амидогруппы замѣщенъ бензоильнымъ остаткомъ $C_6H_5\cdot CO$; поэтому она имѣетъ формулу: $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot$

$CH_2 \cdot CO_2H$. Если гиппуровую кислоту кипятить съ разбавленной сѣрной кислотой, то она, какъ всѣ амиды кислотъ, расщепляется съ присоединеніемъ воды; въ данномъ случаѣ получаются бензойная кислота и гликоколь:

$$\begin{array}{l|l} C_6H_5CO & NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_6H_5 \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H. \\ \quad OH & H \end{array}$$

Бензойная кисл. Гликоколь.

Синтетически гликоколь получается изъ монохлоруксусной кислоты и амміака.

Гликоколь представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло, плавится при 232°, разлагаясь при этомъ; легко растворяется въ водѣ и не растворяется въ абсолютномъ спиртѣ.

Характерной для гликоколя, какъ и для многихъ вообще амидокислотъ, солью является трудно растворимая въ водѣ и кристаллизующаяся въ темноголубыхъ иглахъ мѣдная соль, получаемая кипяченіемъ раствора гликоколя съ углекислой мѣдью; она кристаллизуется съ одной частицей воды:

$$(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Cu + H_2O.$$

Бетаинъ $C_5H_{11}O_2N + H_2O$, триметильное производное гликоколя; найденъ въ соку сахарной свеклы и при фабрикаціи сахара собирается въ мелассѣ. Это соединеніе принимаютъ обыкновенно за внутреннюю аммонійную соль:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \qquad\quad | \\ O\,\boxed{H \quad OH} \end{array},$$

и это представленіе подкрѣпляется образованіемъ бетаина изъ триметиламина присоединеніемъ монохлоруксусной кислоты:

$$(CH_3)_3N + Cl \cdot CH_2 \cdot COOH = \begin{array}{c} (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \qquad\quad O \\ \boxed{Cl \qquad H} \end{array},$$

которое, значитъ, протекаетъ совершенно аналогично присоединенію галоидопроизводныхъ насыщенныхъ углеводородовъ къ третичнымъ аминамъ съ образованіемъ солей аммонійныхъ основаній. Онъ кристаллизуется въ большихъ кристаллахъ съ одной частицею воды, которую теряетъ при нагрѣваніи до 100°, а также при стояніи надъ сѣрной кислотой. При нагрѣваніи разлагается и выдѣляетъ пары триметиламина.

Многіе третичные амины способны давать соединенія, которыя соотвѣтствуютъ по своему строенію бетаину, т. е. представляютъ собою внутреннія соли аммонійныхъ основаній. Они вообще называются бетаинами.

Аланинъ или α-амидопропіоновая кислота, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ получается синтетическимъ путемъ при дѣйствіи NH_3 на α-хлорпропіоновую кислоту.

Лейцинъ, α-амидоизобутилуксусная кислота $C_4H_9 \cdot CH(NH_2)COOH$, получается вмѣстѣ съ гликоколемъ при гніеніи бѣлковыхъ веществъ или при разложеніи ихъ кислотами и щелочами. Синтетически получается изъ изовалеріановаго альдегидамміака и синильной кислоты при обмыливаньи полученнаго нитрила:

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} H \\ \boxed{OH + H} \\ NH_2 \end{matrix} CN \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)CO_2H.$$

Изовалеріановый альдегидамміакъ — Лейцинъ.

Лейцинъ, получаемый изъ бѣлковыхъ веществъ, активенъ; какъ видно изъ формулы, его частица содержитъ одинъ асимметричный атомъ углерода.

При расщепленіи бѣлковыхъ веществъ получается и изолейцинъ, формула котораго $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Строеніе его доказывается синтезомъ изъ оптически дѣятельнаго амиловаго спирта, который окисляется въ соотвѣтствующій альдегидъ, который по способу п. **199**,3 даетъ амидокислоту, тождественную съ изолейциномъ.

Эрлихъ показалъ, что сивушныя масла, получаемыя какъ побочный продуктъ при спиртовомъ броженіи, образуются не изъ сахаровъ, а изъ лейцина и изолейцина. Эти вещества получаются изъ бѣлковыхъ веществъ (изъ ржи, картофеля или другихъ исходныхъ матеріаловъ), которыя находятся въ бродящей жидкости. Именно, Эрлихъ нашелъ, что при сбраживаньи сахара чистой культурой дрожжей при прибавленіи лейцина получается изобутилкарбинолъ, а при прибавленіи изолейцина—оптически дѣятельный амиловый спиртъ, представляющій собою главную составную часть сивушнаго масла. Расщепленіе амидокислоты дрожжами, можно сказать, спиртовое брожженіе амидокислоты—идетъ по уравненію $R \cdot CH(HN_2) \cdot CO_2H + H_2O = R \cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3$. По этому же самому уравненію сбраживаютъ и другія амидокислоты при помощи дрожжей.

Аспарагинъ очень распространенъ въ растительномъ царствѣ, особенно въ росткахъ бобовыхъ, въ побѣгахъ спаржи и т. д. Въ росткахъ лупина содержаніе его доходитъ отъ до 20—30% вѣса сухого вещества. Онъ долженъ разсматриваться, какъ полуамидъ (**165**) амидоянтарной кислоты $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, такъ какъ при обмыливаньи онъ переходитъ въ амидоянтарную, аспарагиновую кислоту $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, структуру которой можно опредѣлить при обработкѣ ея азотистой кислотой, при чемъ получается яблочная кислота. Полученный изъ ростковъ аспарагинъ иногда правовращающій, но по большей части онъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Лѣвовращающее видоизмѣненіе безвкусно, правое же сладко.

Гомологичное съ аспарагиномъ соединеніе представляетъ собою содержащійся также въ прорастающихъ сѣменахъ глутаминъ. Онъ представляетъ собою аминъ α-амидоглутаровой кислоты.

При разложеніи бѣлковыхъ веществъ кислотами, кромѣ амидокислотъ, получаются и діамидокислоты, которыя должны быть здѣсь упомянуты.

Лизинъ $C_6H_{12}O_2N_2$ распадается при гніеніи на кадавеинъ или пентаметилендіаминъ (**162**); такъ какъ онъ—какъ кислота—содержитъ одну карбоксильную группу, то вслѣдствіе этого расщепленія для него становится вѣроятной формула $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH\begin{cases} NH_2 \\ CO_2H \end{cases}$, согласно которой онъ является α-ε-діамидокапроновой кислотой.

Е. Фишеръ доказалъ эту формулу синтезомъ. Натріймалоновый эфиръ смѣшивался съ γ-хлорбутиронитриломъ, при чемъ получался γ-ціанпропилмалоновый эфиръ:

$$(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH \boxed{Na + Cl} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow (CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_2)_3 \cdot CN.$$

γ-хлорбутиронитрилъ γ-ціанпропилмалоновый эфиръ

При обработкѣ азотистымъ этиломъ и алкоголятомъ натрія изъ него выпадаетъ карбэтоксильная группа и получается натріевая соль оксима:

$$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}(NOH) \cdot CO_2C_2H_5.$$

Если этотъ оксимъ возстановить спиртомъ и натріемъ, то одновременно группа NOH превращается въ NH_2 и группа CN—въ CH_2NH_2, вслѣдствіе чего получается

$$CH_2 \cdot NH_2(CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H,$$

т. е. недѣятельный лизинъ.

Орнитинъ является ближайшимъ низшимъ гомологомъ лизина; онъ имѣетъ формулу $C_5H_{12}O_2N_2$ или $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2) \cdot CO_2H$; подъ дѣйствіемъ бактерій онъ даетъ путресцинъ (тетраметилендіаминъ); см. п. **162**. Структура его доказывается синтезомъ Е. Фишера (срав. п. **338**).

201. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на этиловый эфиръ гликоколя Курціусъ получилъ своеобразное желтое масло съ характернымъ запахомъ, взрывающее при нагрѣваніи. Оно имѣетъ составъ $C_4H_6N_2O_2$. Оно образуется по слѣдующему уравненію:

$$C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot NH_2 + HNO_2 = C_2H_5O_2C.C\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} + 2H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

Это соединеніе получило названіе діазоуксуснаго эфира. Оно способно къ самымъ разнообразнымъ замѣщеніямъ (чѣмъ и доказывается вышеприведенная структурная формула), относящимся къ тремъ группамъ. Къ первой группѣ принадлежатъ тѣ же превращенія, которыя протекаютъ при выпаденіи азота діазогруппы. При смѣшиваніи съ разбавленными кислотами получается, напримѣръ, эфиръ гликолевой кислоты:

$$C_2H_5O_2C \cdot \overset{}{\underset{H}{C}}\begin{cases} \boxed{N} \\ \| \\ \boxed{N} \end{cases} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = C_2H_5O_2C.CH\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + N_2.$$

Бредигъ нашелъ, что эта реакція очень сильно ускоряется отъ каталитическаго дѣйствія водородныхъ іоновъ и на этомъ основанъ одинъ изъ чувствительнѣйшихъ методовъ открытія и количественнаго опредѣленія этихъ іоновъ.

Таким же способомъ получается съ соляной кислотой монохлоруксусный эфиръ и съ іодомъ—двуіодуксусный эфиръ. Съ органическими кислотами получаются эфиры ацидилгликолевой кислоты:

$$\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}\!\!>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot COOH = \begin{matrix} H \\ \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>CH \cdot CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Нагрѣтый почти до точки кипѣнія діазоуксусный эфиръ можетъ и самъ по себѣ отдавать весь свой азотъ съ образованіемъ эфира фумаровой кислоты:

$$2N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 = 2N_2 + \begin{matrix} CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ \| \\ CH \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}.$$

Вторая группа охватываетъ тѣ превращенія, при которыхъ не происходитъ выдѣленія газообразнаго азота, а происходитъ односторонній разрывъ между діазогруппой и углеродным атомомъ. При этомъ получаются производныя пиразола.

Третья группа реакцій состоитъ въ присоединеніяхъ, при чемъ двойная связь между атомами азота превращается въ простую. Примѣромъ можетъ служить присоединеніе водорода, при чемъ образуется гидразоуксусная кислота, которая съ кислотами уже на холоду распадается на гліоксилевую кислоту и соль гидразина:

$$\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!>CH \cdot CO_2H + H_2SO_4 + H_2O = \underset{\text{сѣрнокислый гидразинъ}}{N_2H_4 \cdot H_2SO_4} + \underset{\text{гліоксилевая кислота}}{CHO \cdot CO_2H}.$$

Водородный атомъ группы CHN_2 способенъ замѣщаться металломъ. Напримѣръ, натрій растворяется въ діазоуксусномъ эфирѣ съ выдѣленіемъ водорода.

Бѣлки.

202. Эти соединенія, содержащіяся въ тѣлахъ всѣхъ живыхъ организмовъ, какъ растительнаго, такъ и животнаго царства, вслѣдствіе своего крайне сложнаго состава представляютъ большія затрудненія изслѣдователю. Большое физіологическое значеніе этихъ веществъ видно уже изъ того, что бѣлки необходимы для питанія человѣка и животныхъ и что сухое вещество организма животныхъ, не принимая во вниманіе жировъ и неорганическихъ составныхъ частей, почти цѣликомъ состоитъ изъ бѣлковыхъ веществъ. Тогда какъ при отсутствіи въ пищѣ жировъ и углеводовъ животное можетъ существовать довольно долго—при отсутствіи въ пищѣ бѣлковъ оно быстро погибаетъ.

Кромѣ сложности состава бѣлки обладаютъ еще нѣкоторыми свойствами, затрудняющими ихъ изслѣдованіе. Такъ, за ничтожными исключеніями, они неспособны кристаллизоваться и ни одинъ изъ нихъ не пе-

регоняется безъ разложенія. Слѣдовательно, при опытахъ съ бѣлками мы не можемъ пользоваться ни однимъ изъ этихъ важныхъ вспомогательныхъ способовъ для отдѣленія ихъ другъ отъ друга. При этомъ многіе изъ бѣлковъ чрезвычайно измѣнчивы и въ то же время не имѣютъ рѣзкихъ различій между собою.

Подъ названіемъ протеиновыхъ веществъ или бѣлковъ объединяются различныя группы веществъ, содержащихъ азотъ. Сначала мы разсмотримъ бѣлковыя вещества въ тѣсномъ смыслѣ этого слова, которыя называются также естественными бѣлковыми веществами. Какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніяхъ они часто очень сильно отличаются другъ отъ друга; поэтому мы сначала разсмотримъ характерныя для бѣлковыхъ веществъ и общія всѣмъ имъ свойства.

Бѣлковыя вещества состоятъ только изъ пяти элементовъ и отличаются другъ отъ друга по своему процентному составу очень мало. Процентное содержаніе различныхъ элементовъ колеблется въ слѣдующихъ предѣлахъ:

Углеродъ	50 — 55%
Водородъ	6,5 — 7,3%
Азотъ	15 — 17,6%
Кислородъ	19 — 24%
Сѣра	0,3 — 2,4%

Особая группа бѣлковыхъ веществъ, нуклеины, содержатъ также и фосфоръ.

203. Растворы бѣлковыхъ веществъ всѣ оптически активны и вращаютъ плоскость поляризаціи всегда влѣво. Бѣлковыя вещества относятся къ коллоидамъ, т. е. они не диффундируютъ черезъ пергаментную бумагу и т. д. Этимъ свойствомъ ихъ часто пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей и другихъ диффундирующихъ примѣсей. Только очень немногія изъ бѣлковыхъ веществъ получены до сихъ поръ въ кристаллическомъ видѣ, напримѣръ, гемоглобинъ и кровяной альбуминъ; большинство ихъ представляютъ собою бѣлыя аморфныя тѣла, которыя не обладаютъ опредѣленной точкой плавленія, но при нагрѣваніи обугливаются и выдѣляютъ газы.

Многія бѣлковыя вещества можно отсаливать изъ ихъ растворовъ, другія нѣтъ. Этотъ способъ представляетъ важное вспомогательное средство для распознаванія и отдѣленія различныхъ родовъ бѣлковыхъ веществъ другъ отъ друга. Отсаливаніе производится по большей части поваренной солью или сѣрнокислымъ магніемъ; слѣдуетъ отмѣтить то обстоятельство, что не только всѣ бѣлковыя, но и протеиновыя вещества могутъ быть нацѣло выдѣлены какъ изъ нейтральныхъ, такъ и изъ кислыхъ растворовъ при насыщеніи послѣднихъ сѣрнокислымъ аммоніемъ.

Естественныя бѣлковыя вещества могутъ быть постепенно другъ за другомъ выдѣлены изъ раствора при помощи увеличенія концентраціи въ растворѣ сѣрнокислаго аммонія (фракціонное отсаливаніе). Концентрація какой-нибудь данной соли, при которой начинается осажденіе даннаго бѣлка, настолько же характерна для послѣдняго, какъ растворимость кристаллическаго тѣла. Если отсаливаніе происходитъ при обыкновенной температурѣ, то бѣлковыя вещества не претерпѣваютъ никакихъ измѣненій, такъ какъ послѣ этой операціи они имѣютъ ту же самую растворимость, что и до нея.

Бѣлковыя вещества могутъ быть выдѣлены изъ воднаго раствора спиртомъ, при чемъ они не претерпѣваютъ никакихъ измѣненій; однако, крѣпкимъ спиртомъ они свертываются. Это происходитъ также при кипяченіи съ водой. Каждое естественное бѣлковое вещество имѣетъ опредѣленную точку свертыванія, т. е. свертывается при опредѣленной температурѣ.

При свертываніи исчезаютъ всѣ различія въ растворимости отдѣльныхъ бѣлковыхъ веществъ; они становятся нерастворимыми въ нейтральныхъ растворителяхъ. Единственнымъ средствомъ перевести ихъ снова въ растворъ служитъ обработка щелочами или минеральными кислотами. При кипяченіи несвернувшагося бѣлковаго вещества въ большомъ количествѣ уксусной кислоты или раствора ѣдкихъ щелочей получаютъ совершенно одинаковый растворъ. Бѣлокъ теряетъ свойства свертываться при нагрѣваніи, но однако его составъ остается неизмѣненнымъ. При примѣненіи ѣдкой щелочи получается такъ называемый альбуминатъ; если же кипяченіе производилось съ кислотой, то получается синтонинъ (ацидальбуминъ). Альбуминатъ и синтонинъ совершенно нерастворимы въ водѣ; растворяются въ разбавленныхъ кислотахъ и щелочахъ. При нейтрализаціи растворовъ выпадаютъ.

Бѣлковыя вещества можно осадить изъ ихъ растворовъ многими реактивами, при чемъ они или свертываются или переходятъ въ нерастворимыя въ водѣ соединенія. Свертываніе производится минеральными кислотами, лучше всего азотной.

Нерастворимыя въ водѣ соединенія получаются при дѣйствіи солей большинства тяжелыхъ металловъ, въ особенности сѣрнокислой мѣди, хлорнаго желѣза и подкисленнаго раствора сулемы. Слѣдовательно, бѣлковыя вещества являются какъ бы слабыми кислотами, дающими съ окисями этихъ металловъ соединенія похожія на соли.

Нерастворимыя соединенія бѣлковыхъ веществъ получаются также при дѣйствіи слабыхъ кислотъ; слѣдовательно, яичный бѣлокъ одновременно проявляетъ свойства кислоты и основанія; въ этомъ отношеніи онъ

проявляетъ полную аналогію съ главными продуктами своего расщепленія, амидокислотами. Изъ кислотъ, съ которыми бѣлокъ даетъ такія нерастворимыя соединенія, слѣдуетъ назвать дубильную, пикриновую, фосфорновольфрамовую и др.; такъ какъ послѣдняя кислота производитъ полное выдѣленіе бѣлка, то ею пользуются очень часто для осажденія растворенныхъ бѣлковъ наряду съ кипяченіемъ и осажденіемъ бѣлковъ при помощи спирта.

204. Существуютъ различныя реакціи окрашиванія на бѣлковыя вещества.

1) Миллоновъ реактивъ (растворъ азотнокислой ртути содержащій азотистую кислоту) даетъ при кипяченіи съ бѣлковыми веществами красную свернувшуюся массу.

2) Ксантопротеиновая реакція, т. е. желтое окрашиваніе при нагрѣваніи съ азотной кислотой.

3) Біуретовая реакція: при прибавленіи ѣдкаго кали и послѣдующемъ приливаніи по каплямъ разведеннаго (2%) раствора сѣрнокислой мѣди получается великолѣпное фіолетовое окрашиваніе. Эта реакція получила свое названіе потому, что точно такую же реакцію даетъ біуретъ (**263**).

Бѣлковыя вещества дѣлятъ на слѣдующія группы:

I. Естественныя бѣлковыя вещества:

a) альбумины; къ нимъ принадлежатъ кровяной альбуминъ, яичный, молочный и мускульный.

b) глобулины: фибриногенъ, кровяной глобулинъ, мускульный, яичный, молочный, растительный и клѣточный глобулинъ.

c) свертывающіяся бѣлковыя вещества: фибриногенъ, міозинъ и міогенъ.

d) нуклеоальбумины: казеинъ, вителлинъ.

II. Продукты превращенія бѣлковыхъ веществъ:

a) измѣненныя бѣлковыя вещества: синтонины и альбуминаты.

b) альбумозы и пептоны.

III. Протеиды: соединенія бѣлка съ другими по большей части очень сложными тѣлами.

a) нуклеопротеиды: соединенія нуклеиновой кислоты съ бѣлкомъ.

b) гемоглобины.

c) гликопротеиды: соединенія съ углеводами (слизевыя вещества, муцины).

IV. Альбуминоиды.

Здѣсь мы должны сказать еще нѣсколько словъ объ особенныхъ свойствахъ каждаго класса.

Альбумины представляютъ собою наиболѣе извѣстныя и легко получаемыя бѣлковыя вещества; всѣ они получены въ хорошо образованныхъ кристаллахъ и вмѣстѣ съ тѣмъ принадлежатъ къ немногимъ бѣлкамъ, о которыхъ мы имѣемъ совершенно опредѣленное убѣжденіе, что они являются химическими индивидуумами. Они растворимы въ чистой водѣ.

Ихъ нельзя выдѣлить изъ ихъ нейтральныхъ растворовъ ни $NaCl$ ни $MgSO_4$, а также и полунасыщеннымъ растворомъ сѣрнокислаго аммонія. Этимъ они отличаются отъ глобулиновъ, которые всегда находятся вмѣстѣ съ ними.

Глобулины отличаются отъ альбуминовъ тѣмъ, что ихъ можно отсаливать изъ растворовъ, и тѣмъ, что они не растворяются въ чистой водѣ. Но они растворяются въ разбавленныхъ нейтральныхъ растворахъ соли и въ растворахъ углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ. При 30^0 они выдѣляются изъ раствора сѣрнокислымъ магніемъ нацѣло, поваренная же соль не производитъ полнаго осажденія. Въ кристаллическомъ состояніи глобулины не получены.

Свертывающіяся бѣлковыя вещества обладаютъ свойствомъ свертываться подъ вліяніемъ одного фермента, т. е. переходить въ промежуточное состояніе между растворенымъ и свернутымъ.

Нуклеоальбумины содержатъ фосфоръ и представляютъ собою кислыя тѣла; они окрашиваютъ лакмусъ въ красный цвѣтъ, сами по себѣ плохо растворимы въ водѣ, но растворяются очень легко въ видѣ своихъ щелочныхъ или аммонійныхъ солей. Растворы ихъ солей не свертываются и не измѣняются при кипяченіи.

О продуктахъ превращенія бѣлковыхъ веществъ, помѣщенныхъ въ группѣ II a, выше было уже сказано. Изъ всѣхъ протеиновыхъ веществъ соотвѣтствующимъ гидролизомъ можно получить продукты, обладающіе общими свойствами бѣлковыхъ веществъ, именно, нерастворимыхъ въ спиртѣ и дающихъ какъ ксантопротеиновую, такъ и біуретовую реакціи. Эти вещества называются (см. II b) альбумозами и пептонами. Они получаются также при дѣйствіи желудочнаго сока на протеиновыя вещества и могутъ разсматриваться, какъ промежуточные продукты полнаго гидролитическаго расщепленія; при этомъ альбумозы стоятъ ближе къ протеиновымъ веществамъ, а пептоны къ амидокислотамъ.

205. Къ бѣлковымъ веществамъ въ тѣсномъ смыслѣ этого слова очень близко стоятъ протеиды, подъ которыми подразумѣваютъ соединенія бѣлковъ съ другими, по большей части очень сложными, органи-

ческими соединеніями. Они нерастворимы въ спиртѣ, какъ и сами бѣлки; почти всѣ свертываются спиртомъ.

1. Нуклеопротеиды называются такъ потому, что составляютъ главную составную часть клѣточныхъ ядеръ. Они представляютъ собою соединенія бѣлка съ фосфорной или нуклеиновой кислотами. Подъ нуклеиновой подразумѣваютъ фосфорную кислоту, насыщенную отчасти основными веществами, какъ гипоксантинъ, гуанинъ, ксантинъ и т. д. Соотвѣтственно этому составъ нуклеиновъ существенно отличается отъ состава бѣлковъ; содержаніе углерода доходитъ почти до 41%, кислорода—до 31% и фосфора—до 5,7%.

Нуклеины обладаютъ сильно кислымъ характеромъ; они нерастворимы въ водѣ, растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ и совершенно нерастворимы въ разбавленныхъ кислотахъ. Они даютъ пигментныя реакціи бѣлковыхъ веществъ.

2. Гемоглобины представляютъ собой соединенія бѣлковыхъ веществъ съ содержащими желѣзо пигментами. Гемоглобинъ—красящее вещество красныхъ кровяныхъ шариковъ; онъ распадается на бѣлокъ и гематинъ. Гемоглобинъ соединяется съ кислородомъ и превращается при этомъ въ оксигемоглобинъ, который легко отдаетъ свой кислородъ и такимъ образомъ обусловливаетъ окислительный процессъ, слѣдствіемъ котораго является развитіе теплоты въ животномъ организмѣ. Съ окисью углерода онъ даетъ сложный продуктъ присоединенія, который уже неспособенъ соединяться съ кислородомъ. На этомъ обстоятельствѣ и покоится ядовитое дѣйствіе окиси углерода. Оксигемоглобинъ при обработкѣ уксусной кислотой и поваренной солью даетъ солянокислый гематинъ, названный геминомъ, кристаллизующійся въ характерныхъ краснобурыхъ таблицахъ. Образованіе этихъ кристалловъ представляетъ большую важность въ судебной медицинѣ для микроскопическаго изслѣдованія даже чрезвычайно старыхъ кровяныхъ пятенъ.

3. Гликопротеиды—соединенія бѣлковыхъ веществъ съ углеводами. Къ нимъ относятся муцины или слизевыя вещества. Какъ и нуклеоальбумины, они обладаютъ кислотнымъ характеромъ и нерастворимы въ чистой водѣ, но растворимы въ очень слабыхъ растворахъ щелочей и известковой водѣ. Полученный растворъ нейтраленъ, имѣетъ слизистый видъ и не свертывается при кипяченіи. Въ отличіе отъ бѣлковыхъ веществъ въ тѣсномъ смыслѣ слова эти растворы не осаждаются дѣйствіемъ азотной кислоты. При кипяченіи съ кислотами или щелочами получаются съ одной стороны синтонины или пептоны, а съ другой—углеводы. Вслѣдствіе присутствія (не содержащихъ азота) углеводовъ содержаніе азота въ муцинахъ значительно меньше, чѣмъ въ бѣлкахъ; оно достигаетъ только 11,7—12,3%.

206. Альбуминоиды отличаются отъ бѣлковъ въ тѣсномъ смыслѣ слова еще больше. Они содержатся только въ тѣлѣ животныхъ и всегда въ нерастворенномъ видѣ, такъ какъ они образуютъ органическую составную часть костей и эпидермы.

Различаютъ три рода ихъ: кератинъ, эластинъ и коллагенъ.

1. Кератинъ образуетъ главную составную часть эпидермы, волосъ, ногтей, копытъ и перьевъ. Онъ особенно богатъ сѣрою (4—5%). Продукты его расщепленія походятъ на продукты разложенія бѣлковъ. Кератинъ даетъ съ азотной кислотой ксантопротеиновую реакцію. Этой же реакціей обусловливается окрашиванье, производимое азотной кислотой на нашей кожѣ.

2. Эластинъ образуетъ эластическія волокна соединительной ткани, которыя во многихъ мѣстахъ тѣла соединяются въ связки. Качественный составъ продуктовъ его расщепленія похожъ на составъ продуктовъ расщепленія твердыхъ бѣлковъ. Въ разбавленныхъ кислотахъ и щелочахъ эластинъ совершенно нерастворимъ.

3. Коллагены представляютъ собой наиболѣе распространенные альбуминоиды въ нашемъ тѣлѣ. Они образуютъ между прочимъ важнѣйшую составную часть соединительной ткани и хрящей.

Во многихъ отношеніяхъ они отличаются отъ бѣлковъ въ тѣсномъ смыслѣ слова. По своему составу они отличаются отъ послѣднихъ большимъ содержаніемъ азота (17,9%). Они не содержатъ ароматическихъ ядеръ; при гидролитическомъ расщепленіи они даютъ не тирозинъ, а гликоколь, являющійся наиболѣе важнымъ продуктомъ ихъ расщепленія. Вмѣстѣ съ тѣмъ получаются лейцинъ, аспарагиновая и глутаминовая кислоты.

При кипяченіи съ водой коллагены присоединяютъ воду и переходятъ въ глутинъ или клей. Растворъ клея не осаждается азотной или другими минеральными кислотами, но осаждается сулемой въ присутствіи соляной кислоты. Кромѣ того клей осаждается танниномъ. Чистый и безцвѣтный костяной клей называется желатиномъ.

207. Въ низшихъ животныхъ найденъ рядъ веществъ, которыя по своимъ химическимъ свойствамъ болѣе или менѣе приближаются къ коллагенамъ или даже къ эластину. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать спонгинъ, главную составную часть плавниковъ: онъ гораздо устойчивѣе коллагена по отношенію къ баритовой водѣ и раствору ѣдкаго натра. При полномъ гидролизѣ его кипяченіемъ съ разбавленной сѣрной кислотой получаются лейцинъ и гликоколь, но не тирозинъ, чѣмъ доказывается, что онъ представляетъ собой коллагенъ.

Шелкъ при продолжительномъ кипяченіи распадается на фиброинъ, который даже при 200° не измѣняется подъ дѣйствіемъ воды, и серицинъ или шелковый клей. Наконецъ можно упомянуть еще о корнеинѣ, органической составной части кораловъ. При гидролитическомъ расщепленіи онъ даетъ лейцинъ и ароматическія вещества неизвѣстнаго состава.

О строеніи молекулы бѣлка.

208. Попытки опредѣлить строеніе бѣлковой молекулы, произведенныя въ теченіе прошлаго столѣтія, показали что оно очень сложно. Къ этому взгляду насъ приводитъ крайнее разнообразіе продуктовъ расщепленія бѣлка.

При сухой перегонкѣ было получено черное масло, содержащее цѣлый рядъ азотистыхъ основаній; кромѣ того образуются синильная кислота, H_2S,CO_2,H_2O, бензолъ и его гомологи и многія другія тѣла. При гніеніи вмѣстѣ съ амміакомъ и сѣроводородомъ образуются летучія жирныя кислоты (масляная и валеріановая), амидокислоты (лейцинъ и тирозинъ), скатолъ, птомаины, крезолъ и т. д. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали главнымъ образомъ получаются тѣ же самые продукты.

Окисленіе производится различнымъ образомъ, при чемъ опять таки выдѣляются HCN, нитрилы, бензойная кислота, вмѣстѣ съ цѣлымъ рядомъ летучихъ жирныхъ кислотъ.

Такимъ образомъ каждый новый пріемъ даетъ все новые и новые продукты расщепленія и все же до сихъ поръ не удалось составить яснаго представленія о строеніи молекулы бѣлка, потому что всѣ эти попытки расщепленія даютъ въ результатѣ аморфныя вещества, трудно поддающіяся опредѣленію. Поэтому нужно разсматривать какъ большой шагъ впередъ попытку Шютценбергера, которому удалось нагрѣваніемъ съ баритовой водой въ автоклавѣ до высокой температуры (200°) въ теченіе нѣсколькихъ часовъ разложить бѣлки на яснокристаллическія вещества. Вѣсъ продуктовъ расщепленія (по удаленіи барита) превосходитъ вѣсъ исходнаго матеріала; послѣднее обстоятельство можетъ быть объяснено только присоединеніемъ воды. Другими словами при дѣйствіи баритовой воды происходитъ гидролизъ бѣлка въ кристаллическія производныя.

Раздѣленіе въ высшей степени сложной смѣси, полученной послѣ этой реакціи, ему не удалось вполнѣ; онъ могъ выдѣлить только нѣкоторыя трудно растворимыя вещества, какъ лейцинъ и тирозинъ. Но при помощи анализовъ и на основаніи свойствъ этой смѣси можно ясно показать, что она представляетъ собою смѣсь амидокислотъ. Главнымъ результатомъ блестящихъ опытовъ Шютценбергера, подтвержденныхъ

сотнями анализовъ, является то, что отдѣльными элементами молекулы бѣлка являются амидокислоты такъ же точно, какъ монозы являются элементами поліозъ (**220**). Продукты расщепленія, полученныя раньше, можно разсматривать, какъ продукты разложенія амидокислотъ.

209. Для того, чтобы получить болѣе ясное представленіе о строеніи молекулы бѣлка, нужно знать, какое количество различныхъ амидокислотъ получается изъ опредѣленнаго рода бѣлка. Для этого сложная смѣсь амидокислотъ должна быть разложена на отдѣльныя составныя части. Это удалось Эмилю Фишеру. Такъ какъ фракціонная кристаллизація Шютценбергера не привела къ цѣли, то Фишеръ переводилъ амидокислоты въ ихъ эфиры по способу, указанному въ п. **199**, и затѣмъ раздѣлялъ эту смѣсь фракціонной перегонкой въ разрѣженномъ пространствѣ. При помощи этихъ важныхъ изслѣдованій теперь изучены слѣдующіе продукты расщепленія, которые получаются гидролизомъ бѣлковыхъ веществъ.

1. Одноосновныя моноамидокислоты: гликоколь, аланинъ, α-амидовалеріановая кислота, лейцинъ (**200**), фенилаланинъ.

2. Двуосновныя амидокислоты: аспарагиновая и глутаминовая (амидоглутаровая).

3. Діамидокислоты: орнитинъ, лизинъ (**200**); сюда можно причислить и аргининъ, получающійся присоединеніемъ ціанамида къ орнитину (**266**).

4. Амидокислоты, содержащія гидроксильную группу: изъ нихъ извѣстенъ уже давно тирозинъ (**357**); позднѣе открытъ серинъ $CH_2OH \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$, который синтетически можетъ быть полученъ изъ гликолеваго альдегида:

$$CH_2OHC{}^{H}_{O} \rightarrow CH_2OH \cdot CH \begin{matrix} \diagup CN \\ \\ \diagdown OH \end{matrix} + NH_3 \rightarrow CH_2OH \cdot CHNH_2 \cdot$$

CO_2H(**199**,3), откуда выводится его структура, подтверждаемая еще тѣмъ, что онъ возстановляется въ α-аланинъ. Затѣмъ нужно назвать еще одно сложное тѣло $C_{12}H_{26}O_5N_5$, діаминотріоксидодекановая кислота—продуктъ расщепленія казеина.

5. Соединенія съ замкнутой цѣпью, содержащей азотъ; сюда принадлежатъ α-пирролидинкарбоновая кислота (названная Фишеромъ пролиномъ) и оксипирролидинъ—α-карбоновая кислота (оксипролинъ). Вѣроятно гистидинъ $C_6H_9O_2N_3$ и триптофанъ $C_{11}H_{12}O_2N_2$ содержатъ такую же цѣпь, хотя структура ихъ еще не установлена.

Послѣднее соединеніе характеризуется тѣмъ, что оно даетъ съ бромной водой фіолетовый осадокъ или окрашиваніе.

6. Тѣла, содержащія сѣру: между ними наиболѣе важнымъ является цистинъ $C_6H_{12}O_4N_2S_2$, вещество относительно котораго уже въ началѣ прошлаго столѣтія было установлено, что оно представляетъ главную составную часть мочевого камня. Его строеніе $CO_2H \cdot CHNH_2 \cdot CH_2S—SCH_2 \cdot$ $\cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$; при возстановленіи онъ переходитъ въ цистеинъ $CO_2H \cdot CHNH_2 \cdot CH_2SH$, который при окисленіи на воздухѣ снова даетъ цистинъ. Структура цистеина доказана образованіемъ его изъ бензоилсерина (C_6H_5CO у N) сплавленіемъ послѣдняго съ P_2S_5, при чемъ група CH_2OH превращется въ CH_2SH. Отщепленіемъ бензоила получается цистеинъ.

Нужно еще замѣтить, что Фишеръ производилъ гидролизъ кипяченіемъ съ концентрированной соляной или 25%-ой сѣрной кислотами, такъ какъ оказалось, что при этихъ условіяхъ гидролизъ идетъ легче, чѣмъ съ баритовой водой.

О количественномъ опредѣленіи продуктовъ расщепленія бѣлковъ, полученныхъ по методу Фишера (методъ сложныхъ эфировъ), мы здѣсь сообщимъ только вкратцѣ, при чемъ нужно замѣтить, что въ большинствѣ случаевъ удавалось получить не больше 70% (а часто гораздо меньше) бѣлка въ видѣ опредѣленныхъ соединеній; остальная часть продуктовъ расщепленія не могла быть опредѣлена вслѣдствіе крайней трудности этихъ опредѣленій.

Отдѣльныя бѣлковыя вещества оказываются довольно простого состава, такъ какъ продуктомъ ихъ расщепленія оказывается почти исключительно одна амидокислота. Къ бѣлкамъ этого рода принадлежатъ сальминъ и глупеинъ—вещества, полученныя Косселемъ изъ яичекъ лососи и сельди и дающія при разложеніи 84,3—82,2% аргинина. Но въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ бѣлки даютъ цѣлый рядъ амидокислотъ и конечно въ очень различныхъ количествахъ для каждаго отдѣльнаго члена. Главную составную часть ихъ по количеству почти всегда представляетъ лейцинъ, напримѣръ, въ гемоглобинѣ, кератинѣ и эластинѣ; только въ фиброинѣ и клеѣ лейцина гораздо меньше и первое мѣсто по количеству тутъ принадлежитъ гликоколю. Изъ двуосновныхъ амидокислотъ аспарагинъ по большей части встрѣчается въ ничтожныхъ количествахъ; въ казеинѣ содержится значительное количество глутамина. Тирозинъ представляетъ главную составную часть продуктовъ расщепленія фиброина вмѣстѣ съ аланиномъ и гликоколемъ. Цистинъ является важной составной частью кератина; изъ коровьей шерсти его получено около 8%. Слѣдующая таблица даетъ нѣкоторое представленіе о составѣ бѣлковыхъ веществъ. Цифры обозначаютъ проценты:

	Гемоглобинъ	Казеинъ	Клей	Кератинъ изъ мочи	Фиброинъ изъ шелка.
Гликоколь	0	0	16,5	4,7	много
Аланинъ	4	0,9	0,8	—	21
Лейцинъ	27,8	10,5	2,1	7,1	1,5
Аспарагиновая кисл.	4,3	1,2	0,6	—	—
Глутаминовая кисл,	1,7	10,7	0,9	3,7	—
Аргининъ	5,2	4,8	7,6	—	1
Гистидинъ	10,5	2,6	0,4	—	—
Тирозинъ	1,3	4,5	—	3,2	10
Пролинъ	2,3	3,2	5,2	3,4	—
Цистинъ	0,3	0,1	—	8	—

210. Разрѣшивъ вопросъ о составѣ молекулы бѣлка, Фишеръ приступилъ къ разрѣшенію проблемы, разрѣшеніе которой издавна считалось главной задачей органической химіи, а именно къ синтезу бѣлковыхъ веществъ.

Уже давно держались убѣжденія, что амидокислоты должны быть связаны между собою „амидообразно", какъ въ глицилглицинѣ $NH_2CH_2 \cdot CO$—$NHCH_2 \cdot CO_2H$, гдѣ одна молекула гликоколя присоединяется къ карбоксильной группѣ другой такъ же, какъ въ амидахъ кислотъ. Но только благодаря изслѣдованіямъ Э. Фишера это мнѣніе было подтверждено окончательно. Именно, ему удалось остатки различныхъ амидокислотъ соединить указаннымъ образомъ другъ съ другомъ, при чемъ получились соединенія, названныя имъ полипептидами и очень сходныя съ естественными пептонами. Соотвѣтственно ихъ способу образованія они должны имѣть вышеуказанную структуру.

Болѣе подробное описаніе этихъ синтетическихъ методовъ завело бы насъ слишкомъ далеко; однако о нѣкоторыхъ мы можемъ здѣсь вратцѣ упомянуть. Эфиры амидокислотъ при нагрѣваніи, теряя двѣ молекулы спирта, переходятъ въ ангидриды; иногда эта реакція идетъ и при обыкновенной температурѣ:

$$2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = 2C_2H_5OH + NH\begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \diagup \end{matrix}NH.$$

сложный эфиръ гликоколя — дикетопиперазинъ или ангидридъ гликоколя

Подъ дѣйствіемъ слабыхъ щелочей этотъ ангидридъ присоединяетъ 1 мол. H_2O и даетъ дипептидъ:

$$NH\begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \diagup \end{matrix}NH + H_2O = NH_2CH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO_2H.$$

глицилглицинъ.

Если дипептидъ въ растворѣ хлористаго ацетила обработать PCl_5, то карбоксилъ превращается въ $COCl$ и этотъ хлорангидридъ снова можно ввести въ другую амидокислоту:

$$NH_2CH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot COCl + H_2NCH_2 \cdot CO_2C_2H_5 =$$
$$= HCl + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2 \cdot CO_2C_2H_5.$$

При обмыливанiи этого соединенiя получается трипептидъ и т. д.

Сходство этихъ полипептидовъ (именно высшихъ) съ естественными пептонами видно изъ слѣдующаго сопоставленiя свойствъ, которыя общи тѣмъ и другимъ: большинство легко растворимы въ водѣ и нерастворимы въ спиртѣ; полипептиды и пептоны, которые трудно растворяются въ водѣ, легко растворяются въ щелочахъ и кислотахъ. Большинство ихъ плавится только выше 200^0 разлагаясь; на вкусъ они горьки и безвкусны; они осаждаются фосфорновольфрамовой кислотой; даютъ бiуретовую реакцiю, при чемъ полипептиды даютъ ее тѣмъ явственнѣе, чѣмъ длиннѣе ихъ цѣпь. Кипяченiемъ съ концентрированной соляной кислотой въ теченiе 5 часовъ они гидролизируются нацѣло, но при обыкновенной температурѣ устойчивы по отношенiю къ щелочамъ; гидролизируются сокомъ панкреатической железы. На основанiи всего этого Фишеръ разсматриваетъ полученiе полипептидовъ, какъ начало синтеза естественныхъ пептоновъ. Вѣроятно послѣднiе представляютъ собою смѣсь различныхъ полипептидовъ, которые не удалось еще отдѣлить другъ отъ друга.

Доказательствомъ того, что въ бѣлковыхъ веществахъ амидокислоты связаны другъ съ другомъ амидообразно, служитъ постепенное разложенiе фиброина. Если послѣднiй облить крѣпкой соляной кислотой, то образуется серикоинъ, который при кипяченiи съ этой кислотой превращается въ пептонъ. Сокомъ панкреатической железы изъ этого пептона можно выдѣлить тирозинъ. Вмѣстѣ съ этимъ соединенiемъ образуется новый пептонъ, который даетъ еще бiуретовую реакцiю. Но если этотъ второй пептонъ нагрѣть съ баритовой водой, то эта реакцiя исчезаетъ и изъ полученныхъ продуктовъ расщепленiя можно выдѣлить дипептидъ, глицилаланинъ.

211. Относительно молекулярнаго вѣса бѣлковыхъ веществъ у насъ нѣтъ надежныхъ свѣдѣнiй; однако есть указанiя, что онъ очень высокъ. Были попытки опредѣлить молекулярный вѣсъ крiоскопическимъ путемъ, но при этомъ наблюдалось очень малое пониженiе точки замерзанiя, которое къ тому же можно было приписать присутствiю слѣдовъ минеральныхъ солей, содержавшихся въ испытуемыхъ бѣлкахъ и почти не поддающихся удаленiю. Точно такъ же не разрѣшенъ вопросъ, не находятся ли бѣлки въ жидкости въ коллоидальномъ состоянiи, что дѣлаетъ совершенно безцѣльнымъ подобные опыты, такъ какъ коллоиды не вызываютъ пониженiя точки замерзанiя („Неорг. Хим.“ п. **195**).

Нѣкоторыя указанiя о молекулярномъ вѣсѣ можетъ дать содержанiе сѣры въ бѣлковыхъ веществахъ. Въ нѣкоторыхъ бѣлкахъ сѣры бываетъ до 1%. Такъ какъ въ одной частицѣ бѣлка не можетъ быть меньше одного атома сѣры, т. е. 32 вѣсовыхъ части, то 1% сѣры позволяетъ сдѣлать заключенiе, что молекулярный вѣсъ бѣлка равенъ 3200 при содержанiи одного атома сѣры въ частицѣ бѣлка. По содержанiю желѣза въ гемоглобинѣ на основанiи подобныхъ разсужденiй мы приходимъ къ за-

ключенію, что молекулярный вѣсъ послѣдняго около 12500; точно такъ же и другія данныя говорятъ за то, что молекулярный вѣсъ многихъ бѣлковыхъ веществъ лежитъ около 10000.

На основаніи только что изложеннаго представленія о строеніи бѣлковыхъ молекулъ теоретически можно предвидѣть почти безконечное разнообразіе бѣлковыхъ веществъ, если даже принять во вниманіе только различіе рода и количества амидокислотъ, изъ которыхъ построены молекулы. Если мы допустимъ, что молекула бѣлка построена изъ 20 (что, конечно, очень мало) различныхъ амидокислотъ, то такую молекулу можно представить въ видѣ

$$A_{20} \cdot A_{19} \cdot A_{18} \ldots A_2 \cdot A_1 ,$$

гдѣ A—радикалы амидокислотъ. Если порядокъ этихъ остатковъ будетъ мѣняться, то каждая новая группировка дастъ новый изомеръ. Теорія перестановокъ доказываетъ, что количество изомеровъ будетъ: $20 \times 19 \times 18 \times \ldots \times 3 \times 2 \times 1 = 2{\cdot}3 \times 10^{18}$, т. е. 2·3 трилліона. Однако есть еще дальнѣйшія указанія на то, что это число должно быть увеличено. Во-первыхъ, пространственное расположеніе. Нѣкоторыя амидокислоты содержатъ асимметрическіе атомы. Если число ихъ въ молекулѣ n, то число стереоизомеровъ$=2^n$. Если въ вышеприведенномъ примѣрѣ $n=10$, то каждое изъ этихъ 2·3 трилліона тѣлъ дало бы еще $2^{10}=1024$ оптически изомерныхъ формъ. Во-вторыхъ, въ амидокислотахъ можетъ содержаться група —CO·NH—какъ въ этой, такъ и въ ея тавтомерной формѣ—C(OH):N—. Поэтому количество изомеровъ почти безгранично. Оно такъ велико, что можно допустить, что каждое живое существо (которое вѣдь всегда отлично отъ каждаго другого) имѣетъ свои собственные бѣлки и что безконечное разнообразіе формъ, проявляемое органической природой, отчасти можетъ быть объяснено изомеріей бѣлковыхъ молекулъ.

Многоатомные альдегиды и кетоны. Галоидныя соединенія альдегидовъ и кетоновъ.

212. Простѣйшимъ представителемъ двойныхъ альдегидовъ является гліоксаль, соединеніе двухъ альдегидныхъ группъ:

$$C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} - C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} .$$

Это соединеніе получается слѣдующимъ образомъ: въ высокій стеклянный цилиндръ наливаютъ крѣпкой азотной кислоты и покрываютъ ее сверху слоемъ воды, на который въ свою очередь наливаютъ слой спирта, при чемъ нужно заботиться о томъ, чтобы отдѣльные слои не смѣшивались. Какъ азотная кислота, такъ и спиртъ диффундируютъ въ воду, въ которой и происходитъ постепенное окисленіе спирта въ гліоксаль при одновременномъ образованіи гликолевой и щавелевой кислотъ.

Глioксаль представляетъ собою безцвѣтную аморфную массу, которая во влажномъ состоянiи легко растворяется въ водѣ, но будучи высушена (въ вакуумѣ при 110—120°), очень трудно переходитъ въ растворъ. Извѣстенъ полимеръ неизвѣстной величины, который, будучи растворенъ въ водѣ, реагируетъ, какъ простая молекула. При перегонкѣ полимера съ пятиокисью фосфора выдѣляется окрашенный въ яркiй смарагдово-зеленый цвѣтъ газъ, который въ сильно охлажденномъ прiемникѣ превращается въ прекрасные желтые кристаллы, обезцвѣчивающiеся при дальнѣйшемъ охлажденiи. Точка плавленiя этихъ кристалловъ лежитъ при 15° и полученная желтая жидкость кипитъ при 51°. Это мономолекулярный глioксаль, способный сохраняться только короткое время; въ присутствiи слѣдовъ воды онъ быстро переходитъ въ полимеръ. Это простѣйшiй представитель окрашенныхъ соединенiй, состоящихъ только изъ углерода, водорода и кислорода.

Строенiе глioксаля, какъ двойного альдегида, видно изъ того, что онъ соединяется съ двумя частицами кислаго сѣрнистокислаго натрiя и образуетъ дiоксимъ. Затѣмъ онъ даетъ и другiя альдегидныя реакцiи, напримѣръ, на образованiе зеркальнаго налета серебра. Присоединяя два атома кислорода, глioксаль переходитъ въ щавелевую кислоту, двойной альдегидъ которой онъ представляетъ собою. При обработкѣ ѣдкимъ кали изъ глioксаля получается гликолевая кислота; при этомъ одна альдегидная группа возстановляется, а другая окисляется. Можно представить, что происходитъ присоединенiе частицы воды по схемѣ:

$$C^{H}_{O}-C^{H}_{O}+H_2O=CH_2OH\cdot COOH.$$

Янтарный дiальдегидъ $C^{H}_{O}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C^{H}_{O}$ полученъ Гарье обработкой озономъ дiаллила $CH_2:CH\cdot CH_2-CH_2\cdot CH:CH_2$, раствореннаго въ хлороформѣ. Образуется продуктъ присоединенiя:

$$\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O_3}\cdot CH_2-CH_2\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2}_{O_3},$$

т. е. каждая двойная связь присоединяетъ одну молекулу озона. Это двуозонное соединенiе представляетъ собою сиропообразную взрывчатую жидкость, при осторожномъ нагрѣванiи съ водою разлагающуюся съ образованiемъ вышеназваннаго дiальдегида.

Гарье получилъ цѣлый рядъ такихъ озонидовъ, при чемъ двойная связь, какъ и въ данномъ случаѣ, всегда присоединяетъ O_3. Съ водою они обыкновенно разлагаются по схемѣ:

$$\underbrace{>C-C<}_{O_3}+H_2O=>CO+OC<+H_2O_2.$$

Въ этихъ озонидахъ и ихъ послѣдующихъ расщепленiяхъ водою мы имѣемъ прекрасное вспомогательное средство для опредѣленiя положенiя двойныхъ связей. Опредѣленiе это было, напримѣръ, произведено для олеиновой кислоты, при чемъ подтвердилась ея формула, данная въ п. 144.

Дикетоны.

213. Способы образованія и свойства этихъ тѣлъ различны, смотря по разстоянію карбонильныхъ группъ другъ отъ друга. Извѣстны 1·2-дикетоны $-\overset{1}{C}O\cdot\overset{2}{C}O-$; 1·3-дикетоны $-\overset{1}{C}O\cdot\overset{2}{C}H_2\cdot\overset{3}{C}O-$; 1·4-дикетоны съ группой $-\overset{1}{C}O\cdot\overset{2}{C}H_2\cdot\overset{3}{C}H_2\cdot\overset{4}{C}O-$, и высшіе.

1·2-дикетоны. Можно было бы думать, что эти вещества могли быть получены искусственно путемъ отнятія хлора изъ хлорангидридовъ кислотъ при помощи металла:

$$R\cdot CO\,\boxed{Cl+Na_2+Cl}\,OC\cdot R,$$

но осуществить этого не удалось. Все же удалось получить 1·2-дикетоны другимъ путемъ. Если къ кетону прибавить азотистопроизводное предѣльнаго углеводорода и немного соляной кислоты, то группа CH_2 превращается въ группу $C{=}NOH$:

$$R\cdot CO\cdot C\begin{array}{|c|}H_2\\O\end{array}\cdot R' \quad\rightarrow\quad R\cdot COC\cdot R' \atop \|$$
$$\quad NOC_5H_{11} \qquad\qquad\qquad NOH\ .$$

Такія соединенія называются изонитрозокетонами. При кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой группа оксима отщепляется въ формѣ гидроксиламина и образуется дикетонъ. Такимъ способомъ могутъ быть получены также соединенія, которыя представляютъ собою одновременно кетонъ и альдегидъ, кетоноальдегиды, съ группою $-CO\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$

Діацетилъ $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ получается этимъ способомъ изъ метилэтилкетона. Онъ представляетъ собою желтую жидкость съ острымъ сладковатымъ запахомъ и растворимъ въ водѣ; его пары похожи по цвѣту на хлоръ. Точка кипѣнія 88°, удѣльный вѣсъ 0,973 при 20°. Онъ обладаетъ всѣми свойствами вещества съ двумя карбонильными группами, присоединяетъ 2 молекулы HCN, даетъ моно- и діоксимы и т. д. Что обѣ карбонильныя группы дѣйствительно стоятъ въ немъ рядомъ, можно доказать реакціей на перекись водорода, при чемъ діацетилъ легко переходитъ цѣликомъ въ 2 мол. уксусной кислоты:

$$\begin{array}{c|l} CH_3\cdot CO\cdot & CO\cdot CH_3 \\ OH & -OH \end{array} = 2CH_3\cdot COOH.$$

1·3-дикетоны приготовляются по способу конденсаціи, открытому Клайзеномъ и Вислиценусомъ, который вообще можетъ примѣняться для ихъ полученія. Конденсирующимъ средствомъ служитъ этилатъ натрія. Если его смѣшать съ сложнымъ эфиромъ, то образуется продуктъ присоединенія:

$$R\cdot C\cdot\begin{smallmatrix}O\\ \\ OC_2H_5\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}Na\\ \\ OC_2H_5\end{smallmatrix} = R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup ONa\\ -OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}.$$

Затѣмъ на этотъ продуктъ присоединенія кетонъ $R_1 \cdot CO \cdot CH_3$ реагируетъ своей метильной группой такимъ образомъ, что отщепляются 2 молекулы спирта съ образованіемъ продукта конденсаціи:

$$R \cdot C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 + H \\ OC_2H_5 + H \end{cases} CH \cdot CO \cdot R' = R \cdot \overset{ONa}{C} = CH \cdot CO \cdot R' + 2C_2H_6O.$$

При обработкѣ этого продукта конденсаціи разведенной кислотой Na замѣняется H. При этомъ должно было бы, судя по структурной формулѣ, получиться вещество, содержащее гидроксилъ у углерода съ двойной связью. Но мы уже видѣли (**136**), что такія соединенія вообще неустойчивы и что группировка $-C \begin{cases} OH \\ CH \end{cases}$ (двойная связь C=CH) —почти всегда самопроизвольно переходитъ въ $-CO-CH_2-$. Точно такъ же и здѣсь: изъ $R \cdot \overset{OH}{C} = CH \cdot CO \cdot R'$ получается $R \cdot CO - CH_2 - CO \cdot R'$, то есть 1·3-дикетонъ.

Другой способъ полученія 1·3-дикетоновъ состоитъ въ дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ на натріевыя производныя гомологовъ ацетилена:

$$\underset{\text{норм. натрій-амилацетиленъ}}{CH_3(CH_2)_4 \cdot C \equiv C | Na} + \underset{\text{хлористый ацетилъ}}{Cl | OC \cdot CH_3} \rightarrow CH_3(CH_2)_4C \equiv C \cdot COCH_3.$$

При обработкѣ полученнаго такимъ образомъ кетона концентрированной сѣрной кислотой онъ присоединяетъ воду и получается дикетонъ:

$$CH_3(CH_2)_4 \cdot C \equiv C \cdot COCH_3 + OH_2 = CH_3(CH_2)_4CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Въ этихъ дикетонахъ водородъ способенъ замѣщаться металломъ. Они имѣютъ характеръ слабыхъ кислотъ; постоянная диссоціаціи для $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$—ацетилацетона, напримѣръ, очень мала. Такъ какъ здѣсь одна метиленная группа стоитъ подъ вліяніемъ двухъ отрицательныхъ остатковъ (CO), то легко допустить, что способны замѣщаться металломъ водородные атомы именно этой группы. Это видно также и изъ того обстоятельства, что способны замѣщаться только два атома водорода. Если бы это свойство было присуще водороднымъ атомамъ обѣихъ метильныхъ группъ, то нельзя было бы понять, почему не всѣ шесть водородныхъ атомовъ въ послѣднихъ способны замѣщаться, такъ какъ они связаны въ молекулѣ совершенно одинаково.

Ацетилацетонъ по предыдущей реакціи получается конденсаціей уксуснаго эфира и ацетона. Онъ представляетъ собою безцвѣтную, съ пріятнымъ запахомъ жидкость, съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,979 при 15° и точкой кипѣнія 137°. При кипяченіи съ водой онъ расщепляется на ацетонъ и уксусную кислоту и тѣмъ самымъ даетъ еще одинъ новый примѣръ неустойчивости соединеній, въ которыхъ углеродный атомъ перегруженъ (окруженъ) отрицательными группами.

Изъ металлическихъ соединеній ацетилацетона нужно упомянуть о трудно растворимой въ водѣ мѣдной соли $(C_5H_7O_2)_2Cu$, а также о летучей соли алюминія,

плотность паровъ которой была опредѣлена Комбомъ, что привело къ формулѣ $Al(C_5H_7O_2)_3$, въ которой алюминій является трехатомнымъ элементомъ.

Эти металлическія соединенія обладаютъ свойствами, сильно отличающимися отъ свойствъ обыкновенныхъ солей. Многія изъ нихъ растворимы въ бензолѣ, хлороформѣ и другихъ органическихъ жидкостяхъ, на что неспособны настоящія соли. Ихъ водный растворъ проводитъ электричество только чрезвычайно слабо; онѣ совсѣмъ не даютъ или даютъ очень медленно обычныя реакціи на металлы, и такъ же, какъ окисныя соединенія желѣза или алюминія, когда основаніе и кислота очень слабы, не подвергаются гидролитической диссоціаціи въ водныхъ растворахъ, такъ какъ диффундируютъ безъ разложенія черезъ пергаментную бумагу. Поэтому онѣ очень похожи на ціанистую ртуть, которая тоже, вслѣдствіе почти полнаго отсутствія диссоціаціи, не проявляетъ свойствъ обыкновенныхъ солей.

1·4-дикетоны. Какъ примѣръ соединеній этого класса нужно назвать ацетонилацетонъ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, полученіе котораго будетъ дано позднѣе (**245**,4). Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, съ точкою кипѣнія 194^0 и удѣльнымъ вѣсомъ 0,970 при 21^0. Изъ этого и изъ другихъ 1·4-дикетоновъ можно получить соединенія съ замкнутой атомной цѣпью, о чемъ будетъ сказано позднѣе (**401**—**403**)

Галоидныя производныя альдегидовъ.

214. Изъ этихъ соединеній большое значеніе имѣетъ хлораль или трихлоруксусный альдегидъ $CCl_3 \cdot C{}^{O}_{H}$, который кристаллизуется съ 1 частицей воды и въ этомъ видѣ подъ названіемъ хлоральгидрата примѣняется, какъ особенно хорошо дѣйствующее снотворное средство. Технически хлораль получается при пропусканіи тщательно высушеннаго хлора черезъ абсолютный этиловый спиртъ, который предварительно долженъ быть хорошо охлажденъ; черезъ нѣсколько дней реакція замедляется; тогда температура постепенно повышается сначала до 60^0, а затѣмъ до 100^0. Пропусканіе хлора продолжается до насыщенія спирта. Теченіе реакціи можно представить себѣ слѣдующимъ образомъ: сначала изъ спирта образуется альдегидъ, который затѣмъ превращается послѣдовательно въ ацеталь, дихлорацеталь и трихлорацеталь. Послѣднее соединеніе переводится получающейся при этомъ соляной кислотой въ алкоголятъ хлораля $CCl_3 \cdot CH \langle {}^{OC_2H_5}_{OH}$. Нѣкоторые изъ названныхъ здѣсь промежуточныхъ продуктовъ могутъ быть выдѣлены, напр., дихлорацеталь:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + Cl_2 = CH_3 \cdot CH \langle {}^{Cl}_{O\,|\,H} + HCl = CH_3 \cdot C \langle {}^{H}_{O} + 2HCl;$$

Альдегидъ.

$$CH_3\cdot HC<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \rightarrow CHCl_2\cdot HC<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \rightarrow$$

Ацеталь. Дихлорацеталь

$$CCl_3\cdot HC<^{OC_2H_5}_{O\,|\overline{C_2H_5 + Cl}|\,H} \rightarrow CCl_3\cdot HC<^{OC_2H_5}_{OH}.$$

Трихлорацеталь Хлоральалкоголятъ

Конечнымъ продуктомъ хлорированья является хлоральалкоголятъ (алкоголятъ хлораля), кристаллическая масса. Изъ него при помощи концентрированной сѣрной кислоты получаютъ хлораль $CCl_3\cdot CHO$ въ видѣ безцвѣтной маслянистой жидкости съ рѣзкимъ запахомъ. Онъ кипитъ при 97^0 и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,512 при 20^0. Если эту жидкость обработать водою, то она съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла затвердѣваетъ въ кристаллическую массу, хлоральгидратъ, которому приписываютъ формулу $CCl_3\cdot CH(OH)_2$, потому что онъ не даетъ всѣхъ реакцій альдегида. Такъ, напримѣръ, онъ не окрашиваетъ въ красный цвѣтъ раствора фуксиносѣрнистой кислоты. Слѣдовательно въ этомъ соединеніи мы имѣемъ одно изъ немногихъ тѣлъ съ двумя группами ОН у одного атома углерода. Структура хлораля выводится изъ того, что онъ даетъ обыкновенныя альдегидныя реакціи. Такъ, съ амміачнымъ растворомъ серебра онъ даетъ серебряное зеркало и азотной кислотой окисляется въ трихлоруксусную кислоту. Щелочныя жидкости расщепляютъ хлораль уже при обыкновенной температурѣ на хлороформъ и муравьиную кислоту:

$$\begin{array}{c|l} CCl_3 & C^{H}_{O} = CCl_3H + HCOOH. \\ +H & HO \end{array}$$

Такъ какъ полученный этимъ способомъ хлороформъ отличается своей чистотой, то этотъ способъ примѣняется для полученія врачебнаго хлороформа.

Образованіе хлороформа изъ хлораля дѣйствіемъ щелочныхъ жидкостей дало толчекъ къ примѣненію хлораля, какъ снотворнаго средства, такъ какъ можно было ожидать, что имѣющая щелочную реакцію кровь выдѣлитъ изъ хлораля хлороформъ и послѣдній, такимъ образомъ, образуется въ самомъ тѣлѣ. Либрейхъ нашелъ, что хлораль дѣйствительно производитъ ожидаемое дѣйствіе; но поставленные позднѣе опыты показали, что дѣйствіе хлораля происходитъ не вслѣдствіе образованія изъ него хлороформа, такъ какъ хлораль выдѣляется въ видѣ сложнаго соединенія въ мочѣ (урохлораловая кислота).

Галоидопроизводныя кетоновъ.

215. Одинъ примѣръ этого класса тѣлъ мы уже изучили на дихлорацетонѣ $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (**198**). Прямымъ хлорированьемъ ацетона получаются различные замѣщенные кетоны, изъ которыхъ нѣкоторые обладаютъ крайне рѣзкимъ запахомъ.

Альдегидо- и кетоноспирты (сахары).

216. Альдегидо- и кетоноспирты называются „сахарами“, если они содержатъ характерную группу —CHOH·CO—, т. е. карбонильную группу, связанную съ углероднымъ атомомъ, съ которымъ соединена карбоксильная группа. Сахары дѣлятся на двѣ главныхъ группы. Первая охватываетъ тѣ роды, которые расщепляются при гидролизѣ на болѣе простыя тѣла, обладающія всѣми свойствами сахаровъ. Ихъ называютъ поліозами. Вторая группа объединяетъ всѣ роды, которые этимъ способомъ не могутъ быть расщеплены на сахары. Ихъ называютъ монозами. Съ нихъ мы и начнемъ изученіе.

Номенклатура монозъ и ихъ производныхъ. Общія свойства.

217. Если монозы представляютъ собою альдегиды, то ихъ называютъ альдозами, если онѣ кетоны—кетозами. Для того, чтобы обозначить число углеродныхъ атомовъ въ частицѣ, окончаніе „оза“ присоединяется къ соотвѣтствующему числительному, напримѣръ, пентоза, гексоза, гептоза и т. д. Представляетъ ли собою соединеніе альдегидъ или кетонъ, обозначается приставками „альдо“ или „кето“: альдогексоза, кетогексоза и т. д.

Если поліозы состоятъ изъ двухъ монозъ минусъ $1H_2O$, то ихъ называютъ біозами, напр. гексобіоза, если онѣ построены изъ двухъ молекулъ гексозы; если онѣ состоятъ изъ трехъ мол. монозы минусъ $2H_2O$, то носятъ названіе тріозъ, напр. гексотріоза и т. д.

Альдозы, какъ альдегиды, окисленіемъ превращаются въ соотвѣтственныя одноосновныя кислоты. Напр., изъ пентозъ получаются одноосновныя пентоновыя кислоты, изъ гексозъ—гексоновыя. Но окисленіе можетъ идти и дальше; общая формула альдозы—$CH_2 \cdot OH(CHOH)_nC{H \atop O}$ (см. ниже); группа CH_2OH можетъ быть всегда окислена въ карбоксилъ, причемъ получается двухосновная кислота. Кетозы, конечно, даютъ при окисленіи кислоты съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ.

При возстановленіи (присоединеніе двухъ атомовъ водорода) изъ альдозъ и кетозъ получаются соотвѣтствующіе спирты; изъ гексозы при возстановленіи получается декситъ, изъ пентозы—пентитъ и т. д.

218. Извѣстны 4 реакціи, которыя присущи всѣмъ монозамъ; двѣ изъ нихъ характерны также и для альдегидовъ (**116**).

1) При нагрѣваніи съ амміачнымъ растворомъ серебра получается серебряное зеркало.

2) При нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами монозы окрашиваются сначала въ желтый, потомъ въ бурый цвѣтъ и осмоляются.

3) Щелочной растворъ мѣди (Фелинга или Оста п. **192**) возстановляется ими при нагрѣваніи.

4) Нагрѣтыя въ разведенной уксусной кислотѣ съ избыткомъ фенилгидразина $C_6H_5HN—NH_2$ онѣ даютъ желтый, мелкокристаллическій нерастворимый въ водѣ осадокъ, о з а з о н ъ. Образованіе озазона протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

Какъ выше было указано, для сахаровъ характерна группа—CHOH —CO—.

Въ п. **112** было уже объяснено дѣйствіе фенилгидразина на карбонильную группу; при отщепленіи воды получается гидразонъ:

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}\boxed{O + H_2}N \cdot NHC_6H_5 = \overset{|}{\underset{|}{C}} = N \cdot NHC_6H_5 + H_2O.$$

Здѣсь одновременно дѣйствуетъ вторая молекула фенилгидразина на группу $\overset{|}{\underset{|}{C}}HOH$ въ то время, какъ послѣдняя отдаетъ два атома водорода, которые расщепляютъ молекулу фенилгидразина на амміакъ и анилинъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \cdot \\ + H \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} NH_2 \\ H \end{matrix} = \underset{\text{анилинъ}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + NH_3.$$

Этимъ выдѣленіемъ двухъ атомовъ водорода группа — CHOH—превращается въ карбонильную—CO—, которая затѣмъ реагируетъ съ третьей молекулой фенилгидразина, образуя гидразонъ. Такимъ образомъ изъ группы $\begin{matrix} | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \end{matrix}$ получается группа $\begin{matrix} | \\ C{=}N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ C{=}N \cdot NHC_6H_5 \\ | \end{matrix}$, которая представляетъ х а р а к т е р н у ю г р у п п у о з а з о н а. Позднѣе будетъ показано (**222**), что оба остатка фенилгидразина дѣйствительно присоединяются къ сосѣднимъ атомамъ углерода. Озазоны имѣютъ большое значеніе для распознаванія монозъ, такъ какъ монозы очень легко растворяются въ водѣ и въ присутствіи другихъ веществъ, напримѣръ солей, кристаллизуются чрезвычайно трудно, вслѣдствіе чего и не могутъ быть выдѣлены изъ ихъ растворовъ. Осажденіемъ трудно растворимыхъ въ водѣ озазоновъ можно выдѣлить монозы изъ водныхъ растворовъ. Затѣмъ опредѣленіемъ точки плавленія можно распознать, озазонъ какой монозы находится въ нашихъ рукахъ, такъ какъ перекристаллизаціей изъ раствора пиридина мы можемъ получить озазоны въ очень чистомъ состояніи.

Структура монозъ.

219. Теперь мы покажемъ строеніе альдогексозъ; если оно извѣстно, то тѣмъ самымъ одновременно даются структурныя формулы остальныхъ

монозъ, такъ какъ послѣднія стоятъ въ генетической связи съ гексозами. Структура дается слѣдующими фактами:

1) Молекулярная формула гексозъ—$C_6H_{12}O_6$.

2) Въ ихъ формулѣ находится карбонильная группа, такъ какъ онѣ представляютъ собою альдегиды или кетоны, что видно по вышеприведеннымъ реакціямъ, именно окисленію ихъ въ кислоты, возстановленію въ спирты, по альдегиднымъ реакціямъ и кромѣ того по способности присоединять синильную кислоту.

3) Въ извѣстныхъ намъ гексозахъ имѣется нормальная цѣпь изъ шести атомовъ углерода, такъ какъ послѣ возстановленія ихъ въ гекситъ, послѣдній при дальнѣйшемъ возстановленіи іодоводородомъ при высокой температурѣ даетъ норм. вторичный іодистый гексилъ:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHJ\cdot CH_3 \ (\mathbf{160}).$$

Структура этого іодистаго производнаго доказывается переведеніемъ его въ соотвѣтствующій спиртъ и окисленіемъ послѣдняго въ нормальный пропилацетонъ $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (такъ какъ этотъ кетонъ при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ *n*-масляную и уксусную кислоты).

4) Гексозы содержатъ пять гидроксильныхъ группъ. Если ихъ нагрѣвать съ ангидридомъ уксусной кислоты (и небольшимъ количествомъ уксуснокислаго натрія или хлористаго цинка), то получается пентаацетильное производное.

Эти факты приводятъ къ слѣдующей структурной формулѣ альдогексозы:

нормальная углеродная цѣпь $C—C—C—C—C—C$;

одна альдегидная группа $C—C—C—C—C—C{\overset{H}{\underset{O}{}}}$;

пять гидроксиловъ $\underset{OH}{C}—\underset{OH}{C}—\underset{OH}{C}—\underset{OH}{C}—\underset{OH}{C}—C{\overset{H}{\underset{O}{}}}$.

Остаются еще лишними шесть водородныхъ атомовъ по молекулярной формулѣ $C_6H_{12}O_6$, которымъ тоже находится мѣсто, если предположить, что всѣ углеродные атомы цѣпи соединены между собою простой связью; слѣдовательно, формула альдогексозы будетъ:

$$\underset{OH}{CH_2}—\underset{OH}{CH}—\underset{OH}{CH}—\underset{OH}{CH}—\underset{OH}{CH}—C{\overset{H}{\underset{O}{}}}.$$

Совершенно аналогично находимъ для кетогексозы:

$$CH_2\cdot OHCHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO\cdot CH_2OH,$$

при чемъ мѣсто группы CO опредѣляется окисленіемъ (**222**,2).

Въ этой формулѣ нѣсколько произвольно только распредѣленіе гидроксильныхъ группъ (а вмѣстѣ съ тѣмъ и атомовъ водорода) между углеродными атомами, такъ какъ въ подтвержденіе его руководящимъ прин-

ципомъ можетъ служить только общее правило изъ п. **155**, что каждый углеродный атомъ обыкновенно связывается только съ одной гидроксильной группой. Что въ монозахъ не существуетъ двухъ гидроксильныхъ группъ, связанныхъ съ однимъ углероднымъ атомомъ, можетъ быть доказано точнѣе слѣдующимъ образомъ: при возстановленіи гексозы $C_6H_{12}O_6$ въ декситъ $C_6H_{14}O_6$ присоединяются два атома водорода. Это присоединеніе можетъ происходить только по мѣсту двойной связи кислороднаго атома. Слѣдовательно, и въ полученномъ гекситѣ должны были бы быть двѣ гидроксильныхъ группы, связанныя съ однимъ углероднымъ атомомъ, если это имѣло мѣсто въ гексозѣ. Но тѣла, содержащія двѣ гидроксильныхъ группы у одного углероднаго атома, обладаютъ свойствами альдегидовъ или кетоновъ, такъ какъ они легко отщепляютъ воду и переходятъ въ альдегиды или кетоны (**214**). Но гекситы—соединенія исключительно спиртоваго характера и не даютъ никакихъ реакцій, характерныхъ для альдегидовъ или кетоновъ. Слѣдовательно, они не содержатъ двухъ группъ OH у одного атома углерода; значитъ, этого не должно быть и въ гексозахъ.

Существованіе трехъ гидроксиловъ на конечномъ углеродномъ атомѣ тоже невозможно. Такія вещества, если бы они получались, должны бы отщеплять частицу воды и переходить въ кислоты: $—C\begin{matrix} \diagup O\,H| \\ —O|\overline{H} \\ \diagdown \overline{|OH} \end{matrix}$ (**86**).

Между тѣмъ монозы совершенно не имѣютъ кислотныхъ свойствъ; ихъ водные растворы не проводятъ электрическаго тока, тогда какъ для кислоты съ такимъ большимъ количествомъ гидроксильныхъ группъ слѣдовало бы ожидать гораздо болѣе высокія константы диссоціаціи, чѣмъ для соотвѣтствующихъ предѣльныхъ жирныхъ кислотъ—съ одинаковымъ числомъ атомовъ углерода (**183**).

Однако извѣстны соединенія углеводовъ съ основаніями, напримѣръ, съ известью или стронціаномъ (такъ называемые с а х а р а т ы). Поэтому ихъ нужно разсматривать какъ алкоголяты.

Слѣдовательно, для альдогексозъ остается только вышеприведенная формула. Такъ какъ приведенный способъ доказательствъ строенія годенъ для всѣхъ монозъ, то в с ѣ о н ѣ д о л ж н ы и м ѣ т ь о д и н а к о в у ю с т р у к т у р н у ю ф о р м у л у. Слѣдовательно, ихъ изомерія должна быть изомеріей пространственной (стереоизомеріей); это возможно и на самомъ дѣлѣ, такъ какъ структурная формула имѣетъ асимметричные углеродные атомы; альдогексоза имѣетъ ихъ четыре, вслѣдствіе чего нужно ожидать $2^4=16$ оптическихъ изомеровъ; въ нижеслѣдующей формулѣ показаны наклоннымъ шрифтомъ асимметричные атомы углерода:

$$CH_2OH \cdot \mathit{C}HOH \cdot \mathit{C}HOH \cdot \mathit{C}HOH \cdot \mathit{C}HOH \cdot C{}^{O}_{H}.$$

Способы образованія монозъ.

220. 1. Гидролизомъ (расщепленіемъ съ присоединеніемъ воды) поліозъ (**216**).

2. Окисленіемъ соотвѣтствующихъ спиртовъ, напр. азотной кислотой. По этому способу арабитъ $C_5H_{12}O_5$ даетъ арабинозу $C_5H_{10}O_5$, ксилитъ—ксилозу, маннитъ—маннозу и т. д.

Если осторожно окислять глицеринъ азотной кислотой или бромомъ и содой, то получается сиропообразная жидкость, которая даетъ вышеприведенныя 4 реакціи монозъ. Это соединеніе названо глицерозой. Ея озазонъ—глицерозазонъ

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ \dot{C}=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

кристаллизуется въ желтыхъ листочкахъ и плавится при 131°. По вышеприведенной номенклатурѣ глицероза относится къ тріозамъ.

3. Изъ бромистыхъ соединеній альдегидовъ обмѣномъ брома на гидроксилъ: это можно производить посредствомъ холодной баритовой воды.

По этому способу изъ монобромальдегида $CH_2Br \cdot C{}^{H}_{O}$ получается наиболѣе простой членъ группы сахарозъ—гликольальдегидъ, $CH_2OH \cdot C{}^{H}_{O}$, который даетъ всѣ реакціи монозъ.

4. Конденсаціей въ альдоль формальдегида; подъ дѣйствіемъ известковой воды получается сладкая сиропообразная масса, которая содержитъ соединенія формулы $C_6H_{12}O_6$. Сырой продуктъ конденсаціи получилъ названіе формозы. 6 молекулъ формальдегида соединяются аналогично образованію альдоля:

$$H_2CO + HCO + HCO + HCO + HCO + HCO =$$
$$H_2COH \cdot C{}^{H}_{OH} \cdot C{}^{H}_{OH} \cdot C{}^{H}_{OH} \cdot C{}^{H}_{OH} \cdot C{}^{H}_{OH}.$$

Растенія берутъ изъ воздуха углекислоту и подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта образуютъ изъ нея и воды крахмалъ. Послѣдній представляетъ собой поліозу; его формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Эмпирически слѣдовательно образованіе крахмала можно выразить уравненіемъ $6\ CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6\ O_2$.

Байэръ высказалъ предположеніе, что образованіе крахмала происходитъ предварительнымъ востановленіемъ CO_2 въ формальдегидъ CH_2O и конденсаціей послѣдняго въ монозу, которая въ свою очередь переходитъ въ поліозу.

Бертело получилъ при дѣйствіи темнаго электрическаго разряда на смѣсь CO, CO_2 и H_2 вещества со свойствами углеводовъ.

Точно такъ же конденсаціей въ альдоль глицериноваго альдегида (слѣдовательно 2-хъ молекулъ) получается гексоза. Исходнымъ матеріаломъ служилъ акролеинъ, изъ котораго получался предварительно продуктъ присоединенія къ нему двухъ атомовъ брома, изъ этого двубромпроизводнаго обработкой холодной баритовой водой получался глицериновый аль-

дегидъ. Полученная изъ акролеина гексоза назыв. акрозой. Акроза также представляетъ собой составную часть формозы; она оптически недѣятельна, какъ и всѣ вещества, полученныя чисто синтетическимъ путемъ.

5. Наконецъ есть еще одинъ важный методъ, посредствомъ котораго изъ одной альдозы можно получить другую, содержащую однимъ атомомъ углерода больше. Альдогексоза можетъ, напр., присоединять синильную кислоту и этотъ продуктъ присоединенія при обмыливаньи даетъ одноосновную кислоту съ 7 атомами углерода:

$$CH_2{\cdot}OH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}\overset{\gamma}{C}HOH{\cdot}\overset{\beta}{C}HOH{\cdot}\overset{\alpha}{C}HOH{\cdot}COOH.$$

Гидроксильная группа γ этой кислоты легко реагируетъ съ карбоксильной группой, образуя лактонъ:

$$CH_2OH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}\underbrace{CH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}CO}_{O}.$$

Эти лактоны при помощи натріевой амальгамы въ водномъ растворѣ возстановляются въ соотвѣтствующіе альдегиды, альдозы.

Большое значеніе этого синтеза—ясно. Попеременнымъ примѣненіемъ присоединенія синильной кислоты и возстановленіемъ лактона можно шагъ за шагомъ, говоря теоретически, построить альдозы съ произвольно большимъ числомъ углеродныхъ атомовъ. Изъ альдогексозы, напр., получается гептоновая кислота, лактонъ которой возстановляется въ гептозу; гептоза можетъ быть переведена въ октозу и т. д. Этимъ способомъ удалось получить нонозы (9 атомовъ углерода).

I. Болѣе подробное описаніе монозъ.

Тетрозы и пентозы.

221. О біозахъ и тріозахъ было уже вкратцѣ говорено.

Тетрозы можно получить, обрабатывая пентоновыя кислоты въ формѣ ихъ кальціевыхъ солей перекисью водорода въ присутствіи уксуснокислаго желѣза, при чемъ послѣдній дѣйствуетъ, какъ передатчикъ кислорода:

$$\underset{\text{Пентоновая кислота.}}{CH_2OH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}CO_2H} + O = \underset{\text{Тетроза.}}{CH_2OH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}} + CO_2 + H_2O.$$

Этимъ же самымъ способомъ изъ гексозъ можно получить пентозы.

Извѣстны различныя пентозы. Изъ нихъ мы разсмотримъ здѣсь ближе арабинозу и ксилозу. Поліозы обѣихъ (пентозаны) встрѣчаются во многихъ растеніяхъ. Арабиноза получается изъ арабскаго гумми и вишневаго клея кипяченіемъ съ разведенными кислотами; рацемическая арабиноза содержится также при такъ называемомъ сахарномъ мочеизнуреніи въ мочѣ; ксилоза (древесный сахаръ) получается такимъ же путемъ изъ отрубей, дерева, соломы и въ особенности изъ скорлупокъ

абрикосовыхъ плодовъ и т. д. Пентозаны находятся въ одеревенѣвшихъ клѣткахъ въ сопровожденіи лигниновыхъ веществъ. Арабиноза хорошо кристаллизуется, плавится при 160^0 и обладаетъ сладкимъ вкусомъ; ея озазонъ плавится при 157^0. Ксилоза также хорошо кристаллизуется и ея озазонъ плавится при 160^0.

Формула арабинозы и ксилозы слѣдующая:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C^{H}_{O};$$

слѣдовательно это альдозы.

Ихъ структуру можно опредѣлить при умѣренномъ окисленіи бромной водой, при чемъ получаются арабоновая и соотвѣтственно ксилоновая кислоты, обѣ съ формулой $CH_2 \cdot OH(CHOH)_3 \cdot CO_2H$. Эти кислоты представляютъ собою, слѣдовательно, стереоизомеры. При сильномъ окисленіи изъ обѣихъ получается тріоксиглутаровая кислота $CO_2H \cdot (CHOH)_3 \cdot CO_2H$. (Доказательство структурной формулы: возстановленіе въ глутаровую кислоту); кислота изъ арабинозы оптически активна, изъ ксилозы—недѣятельна; поэтому и здѣсь нужно допустить стереоизомерію. При возстановленіи пентозъ получаются стереоизомерные пятиатомные спирты, арабитъ и, соотвѣтственно, ксилитъ. При помощи синтеза синильной кислотой пентозы могутъ быть переведены въ гексозы, что служитъ доказательствомъ того, что и въ пентозахъ цѣпь углеродныхъ атомовъ нормальна и съ каждымъ углероднымъ атомомъ связана только одна группа OH:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C^{H}_{O} \rightarrow CH_2OH(CHOH)_3C^{H}\begin{matrix} / OH \\ \backslash CN \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CHOH \cdot CO_2H.$$

Лактонъ первоначально получаемой гексоновой кислоты возстановляется въ гексозу. Обѣ названныя пентозы представляютъ собою, слѣдовательно, стереоизомеры. Онѣ содержатъ три асимметричныхъ углеродныхъ атома и оптически дѣятельны.

Пентозы даютъ общія реакціи, по которымъ ихъ легко распознать и отличить отъ гексозъ. При кипяченіи съ разбавленными сѣрной или соляной кислотами только пентозы (и ихъ поліозы) даютъ летучее соединеніе фурфуролъ C_5H_4O (**401**), которое при смѣшиваніи съ анилиномъ и соляной кислотой образуетъ яркокрасный пигментъ.

Для того, чтобы доказать присутствіе пентозана, напр., въ соломѣ послѣдняя вносится въ колбу съ разбавленной сѣрной кислотой; колбу снабжаютъ холодильникомъ и смѣсь подвергаютъ перегонкѣ. Дестиллатъ даетъ съ анилиномъ и съ соляной кислотой яркокрасное окрашиванье, чѣмъ характеризуется присутствіе фурфурола.

Гексозы.

222. Онѣ представляютъ собою безцвѣтныя соединенія съ сладкимъ вкусомъ, плохо кристаллизуются и не перегоняются безъ разложенія. Онѣ

легко растворяются въ водѣ, трудно—въ спиртѣ и совершенно нерастворимы въ эфирѣ. Всѣ альдозы стереоизомерны (**219**), и поэтому продукты ихъ окисленія, одноосновныя и двуосновныя кислоты, должны быть также стереоизомерны.

1. Глюкоза, виноградный сахаръ $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ встрѣчается во многихъ растеніяхъ въ большихъ количествахъ, напр., въ соку винограда и другихъ сладкихъ фруктовъ. Затѣмъ она находится въ мочѣ при сахарной болѣзни, а въ ничтожныхъ количествахъ и въ нормальной мочѣ. Глюкоза можетъ быть получена изъ многихъ поліозъ; такъ напр., тростниковый сахаръ при гидролизѣ (который въ этомъ случаѣ называется также инверсіей п. **227**) даетъ смѣсь глюкозы и фруктозы (инвертнаго сахара), крахмальная мука также даетъ глюкозу. Изъ крахмальной муки глюкоза получается техническимъ путемъ посредствомъ кипяченія съ разбавленными кислотами. Ее можно перекристаллизовывать изъ воды или спирта. Перекристаллизованное изъ метиловаго спирта вещество безводно и плавится при 146°. Въ п. **47** было уже упомянуто, что глюкоза легко приходитъ въ броженіе, при чемъ, главнымъ образомъ, получаются спиртъ и углекислота. Глюкоза вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Синтетическимъ путемъ получены также лѣвовращающая и недѣятельная глюкоза. Правовращающая глюкоза отмѣчается буквой *d* (*dexter*), лѣвовращающая—*l* (*laevus*) и недѣятельная—*i* (*inaktiv*); слѣдовательно *d*-глюкоза, *l*-глюкоза, *i*-глюкоза.

Условлено всѣ другія монозы, получаемыя изъ *d*-, *l*- или *i*-гексозы, даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда онѣ вращаютъ плоскость поляризаціи не въ ту сторону, куда показываютъ эти буквы, отмѣчать значками *d*, *l* или *i*. Обыкновенная лѣво- вращающая фруктоза, напр. получаемая изъ *d*-глюкозы, вслѣдствіе ея генетической зависимости отъ *d*-глюкозы обозначается, какъ *d*-фруктоза. Этотъ же методъ классификаціи примѣняется къ гекситамъ, гексоновымъ кислотамъ и вообще ко всѣмъ производнымъ.

d-глюкоза представляетъ собой альдозу, что доказывается продуктомъ ея окисленія, *d*-глюконовой кислотой $CH_2OH(CHOH)_4CO_2H$; при дальнѣйшемъ окисленіи получается двуосновная *d*-сахарная кислота $CO_2H \cdot (CHOH)_4 \cdot CO_2H$

Сахарная кислота даетъ характерную труднорастворимую кислую соль калія, которая можетъ служить для открытія *d*-глюкозы. Съ этой цѣлью испытуемое на глюкозу вещество окисляютъ азотной кислотой; въ присутствіи этой гексозы образуется сахарная кислота, которая при смѣшиваніи съ концентрированнымъ растворомъ уксуснокислаго калія выдѣляется въ видѣ вышеназванной каліевой соли.

При возстановленіи *d*-глюкоза даетъ шестиатомный спиртъ, *d*-сорбитъ. Ея озазонъ, *d*-глюкозазонъ, трудно растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ желтыхъ иглахъ съ точкой плавленія 204—205°.

Растворъ глюкозы даетъ своеобразное явленіе, называемое мультиротаціей. Такое же явленіе замѣчается и при другихъ сахарахъ; именно ихъ рас-

творы въ свѣжеприготовленномъ видѣ вращаютъ плоскость поляризаціи иначе, чѣмъ нѣкоторое время спустя. Такъ напр., виноградный сахаръ непосредственно послѣ приготовленія его воднаго раствора даетъ вращеніе $\alpha_D = 110^0$; черезъ нѣсколько часовъ вращеніе это понижается до $\alpha_D = 52{,}5^0$ и на этой точкѣ остается постояннымъ. Того же результата можно достигнуть быстрѣе кипяченіемъ раствора особенно въ присутствіи ѣдкихъ щелочей.

Объясненіе этого явленія нужно искать въ частичномъ переходѣ глюкозы въ изомерную модификацію, обладающую другой способностью вращенія; уголъ вращенія дѣлается постояннымъ, какъ только наступаетъ состояніе равновѣсія.

Теперь уже удалось получить различныя модификаціи винограднаго сахара въ кристаллическомъ состояніи, которыя обозначаются α, β и ε. α- видоизмѣненіе представляетъ собой обыкновенную глюкозу, которая кристаллизуется съ одной частицей воды и при быстромъ раствореніи въ холодной водѣ показываетъ вышеприведенный большой уголъ вращенія. β-видоизмѣненіе въ водномъ растворѣ обладаетъ способностью вращенія $\alpha_D = 19^0$; послѣ долгаго стоянія, кипяченія или при прибавленіи небольшого количества ѣдкихъ щелочей вращеніе повышается до $\alpha_D = 52{,}5^0$. ε-видоизмѣненіе представляетъ собой то самое вещество, которое при раствореніи въ водѣ сейчасъ же показываетъ вращеніе $\alpha_D = 52{,}5^0$. Образованіе этого послѣдняго видоизмѣненія изъ обоихъ остальныхъ дѣлаетъ совершенно вѣроятнымъ предположеніе, что ε вовсе не представляетъ самостоятельной модификаціи, а простую смѣсь α и β-видоизмѣненій, находящуюся въ состояніи равновѣсія. Слѣдующій опытъ подтверждаетъ это предположеніе. Сильно концентрированный растворъ ε-видоизмѣненія заставляютъ кристаллизоваться при 0^0. Растворъ полученныхъ такимъ образомъ кристалловъ, приготовленный при низкой температурѣ, уменьшаетъ свое вращеніе при прибавленіи небольшого количества амміаку. Выкристаллизовавшееся вещество представляетъ собою, слѣдовательно, α-видоизмѣненіе. Если ε-видоизмѣненіе дѣйствительно представляетъ собою смѣсь α и β, то β должно остаться въ маточномъ растворѣ, сила вращенія котораго должна повышаться при прибавленіи ѣдкихъ щелочей. Это наблюдалось на самомъ дѣлѣ.

До сихъ поръ нѣтъ еще полнаго согласія въ томъ, какія структурныя формулы должны быть приписаны этимъ изомернымъ модификаціямъ. Онѣ имѣютъ одинаковый молекулярный вѣсъ, что доказано кріоскопическими опытами.

d-глюкоза вслѣдствіе ея сладкаго вкуса (который все же слабѣе вкуса тростниковаго сахара) находитъ себѣ разнообразное техническое примѣненіе. Съ небольшимъ количествомъ воды она даетъ безцвѣтную сиропообразную жидкость, которая примѣняется, какъ бѣлый сиропъ, для приготовленія ликеровъ, сахарныхъ печеній, и т. д. Затѣмъ *d*-глюкоза примѣняется какъ суррогатъ тростниковаго сахара.

Механизмъ образованія этиловаго спирта и углекислоты изъ глюкозы при броженіи, вѣроятно, долженъ быть объясненъ передвиженіемъ гидроксильныхъ группъ и водородныхъ атомовъ. Явленіе это должно быть объяснено тѣмъ, что послѣ отщепленія обычнаго количества воды происходитъ перемѣщеніе водородныхъ атомовъ. Группировка—$CHOH \cdot CHOH$—при потерѣ воды сначала превращается въ—$CH{=}COH$—, а эта послѣдняя снова перегруппировывается въ—$CH_2 \cdot CO$—. Слѣдовательно, результатъ подобенъ тому, который по-

лучился бы при обмѣнѣ мѣстами гидроксильныхъ группъ и водородовъ при отщепленіи воды:

$$-CHOH\cdot CHOH- \rightarrow -CH_2\cdot C(OH)_2- \rightarrow -CH_2\cdot CO-.$$

Извѣстны различныя аналогичныя явленія процессовъ такого рода, такъ напр., образованіе акролеина изъ глицерина (**158**) и пировиноградной кислоты изъ винной (**244**).

При обработкѣ глюкозы разбавленными ѣдкими щелочами, такъ можно было получить, какъ продуктъ расщепленія, метилгліоксаль въ видѣ его озазона. Его образованіе только что даннымъ способомъ объясняется:

$CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C^{H}_{O}$; перемѣщеніе H и OH:

$CH_3\cdot C(OH)_2\cdot \underset{H}{C(OH)_2}\cdot \vdots \underset{OH}{CH_2}\cdot CHOH\cdot \underset{O}{CH}$; расщепленіе съ присоединеніемъ $1H_2O$:

$$\underset{\text{Метилгліоксаль}}{CH_3\cdot CO\cdot C^{O}_{H}} \quad CH_2OH\cdot CHOH\cdot C^{H}_{O}; -H_2O = \underset{\text{Метилгліоксаль}}{CH_3\cdot CO\cdot C^{H}_{O}}.$$

При спиртовомъ броженіи, какъ промежуточный продуктъ, должна быть указана далѣе молочная кислота, получающаяся изъ метилгліоксаля слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{Метилгліоксаль}+H_2O}{CH_3\cdot C(OH)_2\cdot C^{H}_{O}} \rightarrow \underset{\text{Молочная кислота}}{CH_3\cdot CHOH\cdot C^{OH}_{O}},$$

то есть путемъ обмѣна мѣстами гидроксиловъ и водородныхъ атомовъ.

Наконецъ молочная кислота, теряя частицы углекислоты, даетъ этиловый спиртъ:

$$CH_3\cdot CHOH\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH_2OH + CO_2.$$

Весьма вѣроятно, что при этихъ процессахъ дѣйствуютъ двѣ энзимы, одна, подъ вліяніемъ которой происходитъ вышеуказанный обмѣнъ мѣстами, который приводитъ, слѣдовательно, къ молочной кислотѣ; вторая, которая раскалываетъ молочную кислоту на спиртъ и углекислоту.

2. *d*-фруктоза. Это соединеніе находится вмѣстѣ съ *d*-глюкозой въ большинствѣ сладкихъ фруктовъ. Она представляетъ собой составную часть инвертнаго сахара (**227**) и меда (который, главнымъ образомъ, состоитъ изъ натуральнаго инвертнаго сахара). Инулинъ, поліоза, которая содержится въ клубняхъ даліи, даетъ при гидролизѣ исключительно *d*-фруктозу точно такъ же, какъ крахмальная мука *d*-глюкозу. *d*-фруктоза кристаллизуется очень трудно, вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, сбраживается и легко растворяется въ водѣ, однако труднѣе, чѣмъ глюкоза.

d-фруктоза представляетъ собой одну изъ немногихъ кетозъ; она имѣетъ формулу:

$$CH_2OH\cdot (CHOH)_3\cdot CO\cdot CH_2OH.$$

Прежде всего должны быть упомянуты продукты ея окисленія, получаемые при помощи окиси ртути въ присутствіи гидрата окиси барія; она даетъ при этомъ гликолевую кислоту: $CH_2OH\cdot CO_2H$ и тріоксиглутаровую кислоту $CO_2H(CHOH)_3\cdot CO_2H$. Если окисленіе происходитъ по мѣсту карбонильной группы, то при вышеприведенной структурной формулѣ должны получаться эти кислоты. Второе доказательство вышеприведенной структурной формулы даетъ синтезъ съ синильной кислотой. Этотъ син-

тезъ при веществѣ даннаго строенія долженъ приводить къ гептоновой кислотѣ слѣдующаго состава:

$$\begin{array}{l} CH_2OH\cdot(CHOH)_3COH\cdot CH_2OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\; CO_2H \end{array}.$$

Въ дѣйствительности полученная оксикислота имѣла это строеніе, потому что при нагрѣваніи ея съ іодистоводородной кислотой до высокой температуры ея гидроксильныя группы замѣщались водородомъ, при чемъ получалась гептиловая кислота:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad COOH \end{array},$$

т. е. метилъ-*n*-бутилоуксусная кислота, какъ это видно изъ ея синтеза (**245**).

Озазонъ *d*-фруктозы совершенно сходенъ съ озазономъ *d*-глюкозы. Если сравнить формулы *d*-глюкозы $CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot\overset{\alpha}{C}HOH\cdot C{\overset{H}{\underset{O}{}}}$ и *d*-фруктозы $CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot COCH_2OH$ между собою, то видно, что оба озазона только тогда могутъ быть совершенно одинаковы, если у *d*-глюкозы однородный атомъ α, а у *d*-фруктозы конечный углеродный атомъ, послѣ предшествующаго образованія гидразона, присоединяютъ къ себѣ второй остатокъ фенилгидразина, другими словами, если это присоединеніе въ обоихъ случаяхъ происходитъ къ углеродному атому, непосредственно связанному съ карбонильной группой. Вслѣдствіе этого принимаютъ, что при образованіи озазоновъ оба остатка фенилгидразина соединяются съ атомами углерода, лежащими въ непосредственномъ сосѣдствѣ. Слѣдовательно, глюкозазонъ=фруктозазонъ имѣетъ слѣдующее строеніе:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\; H \\ CH_2OH\cdot(CHOH)_3C{-}C{=}N\cdot NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad N\cdot NHC_6H_5 \end{array}.$$

Замѣчательно, что метилфенилгидразинъ $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH_2$ даетъ озазоны только съ кетозами, но не съ альдозами. Послѣднія даютъ въ этомъ случаѣ безцвѣтные гидразоны, которые легко можно отдѣлить отъ окрашенныхъ въ яркожелтый цвѣтъ озазоновъ, значитъ метилфенилгидразинъ представляетъ собой важное средство для открытія кетозъ.

Осторожнымъ нагрѣваніемъ съ концентрированной соляной кислотой изъ озазоновъ удалось отколоть двѣ частицы фенилгидразина и при этомъ получить соединеніе съ двумя карбонильными группами, такъ называемые озоны. Изъ глюкозазона, напр., получается глюкозонъ.

$$CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO \cdot C^H_O.$$

Глюкозоны возстановляются при обработкѣ ихъ цинковой пылью и уксусной кислотой, при чемъ, какъ показалъ опытъ, всегда конечныя группы присоединяютъ водородъ. Такимъ образомъ изъ глюкозона получается $CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$, т. е. фруктоза. Такимъ образомъ мы имѣемъ средство для превращенія альдозъ въ кетозы.

Альдоза → озазонъ → озонъ → кетоза.

Наоборотъ изъ кетозы можно получить альдозу. Для этой цѣли кетозу подвергаютъ возстановленію, при чемъ получается гекситъ. Окисленіемъ этотъ шестиатомный спиртъ переводятъ въ одноосновную гексоновую кислоту, которая, отщепляя воду, переходитъ въ соотвѣтствующій лактонъ. Наконецъ этотъ лактонъ при возстановленіи даетъ альдозу:

Кетоза → гекситъ → гексоновая кислота → лактонъ → альдоза.

3. *d*-манноза. Соотвѣтствующая этой альдозѣ поліоза содержится въ скорлупѣ каменнаго орѣха. Эта альдоза можетъ быть получена осторожнымъ окисленіемъ шестиатомнаго спирта, маннита, содержащагося въ различныхъ растеніяхъ; *d*-манноза представляетъ собою твердую гигроскопическую массу, легко приходящую въ броженіе Характернымъ для *d*-маннозы является ея трудноразстворимый въ водѣ гидразонъ (точка плавленія 195—200^0), такъ какъ гидразоны другихъ маннозъ легко растворимы въ водѣ. При окисленіи *d*-маннозы образуется одноосновная *d*-маннонова кислота $CH_2OH \cdot (CHOH)_4CO_2H$, а при дальнѣйшемъ окисленіи—двуосновная манносахарная кислота $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$.

d-манноза можетъ быть превращена въ *d*-глюкозу по способу, который и въ другихъ случаяхъ позволяетъ превращать стереоизомерныя альдозы другъ въ друга. Съ этой цѣлью сначала переводятъ *d*-маннозу въ *d*-манноновую кислоту. Послѣдняя нагрѣвается съ хинолиномъ, вслѣдствіе чего она отчасти переходитъ въ стереоизомерную *d*-глюконовую кислоту, которая, въ видѣ ея лактона, возстановляется въ *d*-глюкозу. Наоборотъ, *d*-глюконовая кислота при нагрѣваніи ея съ хинолиномъ переходитъ отчасти въ *d*-манноновую кислоту, вслѣдствіе чего является возможность превращенія *d*-глюкозы въ *d*-маннозу.

Манноновая кислота представляетъ собою промежуточный продуктъ при полномъ синтезѣ глюкозы, который производился Е. Фишеромъ. Онъ производилъ его слѣдующимъ образомъ: полученная изъ глицериноваго альдегида акроза (220,4) даетъ при возстановленіи амальгамой натрія *i*-маннитъ. Послѣдній при окисленіи даетъ *i*-маннозу, которая при дальнѣйшемъ окисленіи переводится въ *i*-манноновую кислоту. Послѣдняя при помощи ея стрихниновыхъ солей расщепляется на оптически дѣятельныя модификаціи. Полученная такимъ образомъ *d*-манноновая кислота превращается нагрѣваніемъ съ пиридиномъ въ *d*-глюконовую кислоту, которая въ свою очередь, будучи возстановлена въ видѣ ея лактона амальгамой натрія, даетъ *d*-глюкозу.

Стереоизомерія *d*-маннозы и *d*-глюкозы, а слѣдовательно и стереоизомерія *d*-манноновой и *d*-глюконовой кислотъ покоится только на различномъ расположеніи группъ у углероднаго атома α:

$$CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot \overset{\alpha}{C}HOH\cdot COH,$$

такъ какъ озазонъ *d*-маннозы одинаковъ съ озазономъ *d*-глюкозы. Такъ какъ структура обоихъ озазоновъ

$$CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot \overset{\alpha}{C}(=N\cdot NHC_6H_5)-\overset{H}{C}=N\cdot NHC_6H_5,$$

то это тождество возможно только тогда, когда остатокъ $CH_2OH\cdot(CHOH)_3$ въ *d*-маннозѣ и *d*-глюкозѣ совершенно одинаковъ. Слѣдовательно, причиной стереоизомеріи *d*-глюкозы остается только различное расположеніе группъ у α-атома углерода. Изучая замѣщенія этого рода, можно показать, что измѣненіе происходитъ только у одного асимметричнаго углероднаго атома и всегда у того, который связанъ съ альдегидной группой, т. е. у α-атома.

4) и 5) *l*-глюкоза и *l*-манноза имѣютъ большое значеніе вслѣдствіе ихъ способа образованія. Именно онѣ получаются при помощи синтеза съ синильной кислотой изъ *l*-арабинозы уже многократно описаннымъ способомъ: обмыливаньемъ ціанистаго производнаго и возстановленіемъ полученной при этомъ кислоты въ видѣ ея лактона. Въ п. 186 было уже указано на то обстоятельство, что при этомъ синтезѣ (если примѣнялись альдегиды) получаются два стереоизомера. Тамъ уже объяснено, что причиной этого явленія служитъ образованіе новаго асимметричнаго углероднаго атома, который обусловливаетъ возможность образованія двухъ оптически активныхъ изомеровъ. Если въ молекулѣ уже имѣется асимметрическій углеродный атомъ, какъ въ арабинозѣ, то этимъ синтезомъ прибавляется еще одинъ: оба изомера будутъ имѣть всегда разную способность вращенія, но никогда не могутъ имѣть одинаковой способности или вращать въ противоположныя стороны, такъ какъ существующая способность вращенія въ одномъ изомерѣ увеличивается вновь образовавшимся асимметрическимъ атомомъ углерода, а въ другомъ настолько же уменьшается. Только въ томъ случаѣ, когда первоначальная молекула была недѣятельна, оба изомера вращаютъ плоскость поляризаціи одинаково и въ противоположныя стороны.

6) *d*-галактоза можетъ быть получена гидролизомъ молочнаго сахара и представляетъ собой продуктъ окисленія шестиатомнаго спирта дульцита, содержащагося въ нѣкоторыхъ растеніяхъ. Она представляетъ кристаллическое вещество, плавится при 168°, сильно вращаетъ вправо, можетъ сбраживаться и даетъ явленіе мультиротаціи. При окисленіи ея образуется одноосновная *d*-галактоновая кислота $C_6H_{12}O_7$; слѣдовательно, галактоза представляетъ собой альдозу. При дальнѣйшемъ окисленіи получается двуосновная слизевая кислота $COOH\cdot(CHOH)_4\cdot COOH$; послѣдняя недѣятельна и неспособна расщепляться. Слизевая кислота

трудно растворима въ водѣ и можетъ служить реагентомъ на *d*-галактозу; для этой цѣли изслѣдуемую гексозу окисляютъ азотной кислотой.

Общая реакція на гексозы состоитъ въ обработкѣ ихъ соляной кислотой, при чемъ онѣ даютъ л е в у л и н о в у ю кислоту; одновременно получается бурая аморфная масса, носящая общее названіе г у м и н о в ы х ъ веществъ. Левулиновая кислота можетъ быть опредѣлена по образованію ея труднорастворимой въ водѣ и выдѣляющейся въ характерныхъ кристаллахъ серебряной соли.

Нахожденіе въ смѣси различныхъ монозъ производится легко при помощи замѣщенныхъ гидразиновъ и самого фенилгидразина, потому что образованіе фенилгидразоновъ или озазоновъ каждой монозы происходитъ легче всего съ какимъ-нибудь однимъ опредѣленнымъ гидразиномъ.

Если, напр., приходится открыть арабинозу и глюкозу, находящіяся въ одномъ растворѣ, то къ раствору этому приливаютъ сначала асимметричнаго метилфенилгидразина и уксусной кислоты, при чемъ выдѣляется метилфенилгидразонъ арабинозы. Къ фильтрату этого вещества прибавляютъ уксуснокислаго фенилгидразина, при чемъ послѣ подогрѣванія выкристаллизовывается фенилглюкозазонъ.

Гептозы, октозы и нонозы.

223. Онѣ получаются посредствомъ синтеза съ синильной кислотой изъ гексозъ, которыя служатъ исходнымъ матеріаломъ. Въ природѣ онѣ не встрѣчаются. Исходя изъ маннозы, были получены м а н н о-г е п т о з а, м а н н о-о к т о з а и м а н н о-н о н о з а.

О п р е д ѣ л е н і е к о н ф и г у р а ц і и м о н о з ъ.

224. Выше уже сказано, что альдопентозы и альдогексозы обладаютъ вообще одинаковымъ строеніемъ, и что ихъ изомерія должна быть пространственнаго свойства.

Было бы слишкомъ утомительно выводить конфигурацію всѣхъ извѣстныхъ пентозъ или гексозъ; но все таки желательно получить нѣкоторое представленіе о томъ методѣ, посредствомъ котораго ее удалось установить въ тѣхъ случаяхъ, когда, какъ въ разсматриваемыхъ соединеніяхъ, мы имѣемъ значительное число асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ.

Въ п. **191** уже упомянуто, что число стереоизомеровъ при двухъ асимметрическихъ углеродныхъ атомахъ въ частицѣ больше при неодинаковой асимметріи этихъ углеродныхъ атомовъ, чѣмъ при одинаковой. На проэкціонной формулѣ легко выяснить, что это положеніе остается вѣрнымъ и для того случая, когда мы имѣемъ большее число асимметричныхъ атомовъ углерода въ частицѣ. Если мы съ этой цѣлью разсмотримъ двѣ альдопентозы, конфигураціи которыхъ выражаются формулами:

$$\begin{array}{ccc} CH_2OH \\ H-\overset{1}{|}-OH \\ H-\overset{2}{|}-OH \\ H-\overset{3}{|}-OH \\ C{\scriptstyle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} CH_2OH \\ OH-|-H \\ OH-|-H \\ OH-|-H \\ C{\scriptstyle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} \end{array},$$

то увидимъ, что онѣ не могутъ быть приведены въ совпаденіе другъ съ другомъ, какъ бы мы ихъ ни поворачивали въ плоскости рисунка (**191**). Слѣдовательно, онѣ не тождественны. Соотвѣтствующія тріоксиглутаровыя кислоты

$$
\begin{array}{ccc}
CO_2H & & CO_2H \\
H-\overset{1}{|}-OH & & HO-|-H \\
H-\overset{2}{|}-OH & \text{и} & HO-|-H \\
H-\overset{3}{|}-OH & & HO-|-H \\
CO_2H & & CO_2H
\end{array}
$$

напротивъ, совершенно тождественны, такъ какъ онѣ при поворачиванiи въ плоскости рисунка совпадаютъ другъ съ другомъ. Дѣйствительно, асимметрическiе углеродные атомы 1 и 3 совершенно равноцѣнны, тогда какъ въ пентозахъ онѣ не равноцѣнны.

Если мы допустимъ, что конфигурацiю трiоксиглутаровой кислоты можно опредѣлить какимъ-либо способомъ, и что эта конфигурацiя въ данномъ случаѣ выражается вышеприведенными проэкцiонными формулами, то отсюда вытекало бы что пентоза, изъ которой при окисленiи получается кислота, должна имѣть одну изъ обѣихъ структурныхъ формулъ, при чемъ исключаются всѣ другiя возможныя формулы. Поэтому при разрѣшенiи вопроса о пространственной формулѣ этой пентозы, приходится дѣлать выборъ только изъ этихъ двухъ.

Для того, чтобы прiйти къ какому-нибудь рѣшенiю относительно пространственной формулы пентозы, нужно ближе разсмотрѣть конфигурацiю соотвѣтственной трiоксиглутаровой кислоты. Большую помощь при этомъ оказываютъ оптическiя свойства этихъ кислотъ. При окисленiи оптически дѣятельной ксилозы получается трiоксиглутаровая кислота (точка плавленiя 152°), которая оптически недѣятельна. Недѣятельность можетъ быть обусловлена интрамолекулярной компенсацiей, такъ какъ исходнымъ матерiаломъ служитъ не рацемическое вещество, но единственное оптически активное соединенiе; слѣдовательно, формула строенiя этой трiоксиглутаровой кислоты должна усчитывать этотъ фактъ.

Если же какое-нибудь соединенiе недѣятельно, вслѣдствiе интрамолекулярной компенсацiи, то его проэкцiонная формула должна имѣть слѣдующiя отличительныя свойства. Она должна при поворачиванiи въ плоскости рисунка совпадать со своимъ зеркальнымъ изображенiемъ, потому что, если предметъ и его зеркальное изображенiе не могутъ быть приведены въ совпаденiе, другими словами—если предметъ не тождественъ съ зеркальнымъ изображенiемъ, то возможны двѣ энантiоморфныя модификацiи, тогда какъ при интрамолекулярной компенсацiи возможна только одна единственная конфигурацiя [1]).

Примѣнимъ предыдущее разсужденiе къ опредѣленiю конфигурацiи арабинозы. Для пентозы существуютъ восемь пространственныхъ формулъ, изъ которыхъ

---

[1]) Простой способъ для сужденiя о томъ, тождественна ли проэкцiонная формула съ ея зеркальнымъ изображенiемъ, слѣдующее: въ п. 44 оптически активныя молекулы опредѣлялись какъ такiя, которыя, вслѣдствiе наличности асимметрическаго атома углерода, не имѣютъ плоскости симметрiи. Эта асимметрiя молекулы, выражающаяся отсутствiемъ плоскости симметрiи, можетъ быть и при наличности нѣсколькихъ асимметрическихъ атомовъ углерода, поскольку соединенiе оптически активно. Такъ какъ въ проэкцiонныхъ фигурахъ при соотвѣтствующемъ способѣ проэктированiя плоскость симметрiи выражается линiей симметрiи, то нужно только посмотрѣть, можно ли проэкцiонную фигуру раздѣлить симметрично прямой линiей пополамъ. Если это возможно, то она соотвѣтствуетъ недѣятельной вслѣдствiе интрамолекулярной компенсацiи, т. е. тождественной съ ея зеркальнымъ изображенiемъ конфигурацiи; въ противномъ случаѣ передъ нами проэкцiя оптически активной молекулы.

каждыя двѣ относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему изображенію. Поэтому мы получаемъ четыре различныхъ типа:

$$\begin{array}{cccc}
CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH \\
H-\;-OH & H-\;-OH & H-\;-OH & H-\;-OH \\
H-\;-OH & H-\;-OH & OH-\;-H & OH-\;-H \\
H-\;-OH & HO-\;-H & OH-\;-H & H-\;-OH \\
C^{H}_{O} & C^{H}_{O} & C^{H}_{O} & C^{H}_{O} \\
I & II & III & IV
\end{array}$$

Предметъ и зеркальное изображеніе I-ой представлены также на стр. 245. Окисленіе арабинозы ведетъ къ оптически дѣятельной тріоксиглутаровой кислотѣ. Вмѣстѣ съ тѣмъ исключаются тѣ тріоксиглутаровыя кислоты, которыя были бы получены изъ типовъ I и IV, такъ какъ онѣ тождественны съ ихъ зеркальными изображеніями и поэтому должны быть неактивными кислотами.

$$\begin{array}{cccc}
 & CO_2H & & CO_2H \\
I & \begin{array}{c} H-\;-OH \\ H-\;-OH \\ H-\;-OH \end{array} & \text{тождественно съ ея зеркальнымъ изображеніемъ:} & \begin{array}{c} OH-\;-H \\ OH-\;-H \\ OH-\;-H \end{array} \\
 & CO_2H & & CO_2H
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
 & CO_2H & & CO_2H \\
IV & \begin{array}{c} H-\;-OH \\ OH-\;-H \\ H-\;-OH \end{array} & \text{тождественно съ ея зеркальнымъ изображеніемъ:} & \begin{array}{c} HO-\;-H \\ H-\;-OH \\ HO-\;-H \end{array} \\
 & CO_2H & & CO_2H
\end{array}$$

Наконецъ выборъ между типами II и III долженъ согласоваться съ тѣмъ фактомъ, что арабиноза при синтезѣ съ синильной кислотой даетъ смѣсь глюкозы и монозы. Если же оба послѣднихъ соединенія подвергнуть окисленію, то получаются сахарная и манносахарная кислоты, которыя съ своей стороны оказываются оптически дѣятельными. Такъ какъ при синтезѣ съ синильной кислотой только группа C^{H}_{O} превратилась въ $C\frac{H}{OH}C^{H}_{O}$ безъ измѣненія конфигураціи другихъ углеродныхъ атомовъ, то сахарная и манносахарная кислоты должны были бы имѣть конфигурацію

$$\begin{array}{ccc}
CO_2H & & CO_2H \\
H-\;-OH & & H-\;-OH \\
H-\;-OH & \text{или} & H-\;-OH \\
HO-\;-H & & HO-\;-H \\
HO-\;-H & & H-\;-OH \\
CO_2H & & CO_2H
\end{array},$$

если бы арабиноза имѣла II формулу. Ни одна изъ обѣихъ конфигурацій не можетъ быть приведена въ совпаденіе съ ея зеркальнымъ изображеніемъ, такъ что формула II подходитъ для арабинозы. Что для арабинозы не подходитъ формула III, слѣдуетъ изъ того, что тогда одна изъ названныхъ кислотъ имѣла бы конфигурацію

$$\begin{array}{c}
CO_2H \\
H-|-OH \\
OH-|-H \\
OH-|-H \\
H-|-OH \\
CO_2H
\end{array}.$$

Эта проэкціонная формула тождественна съ ея зеркальнымъ изображеніемъ и, слѣдовательно, представляетъ недѣятельную кислоту, тогда какъ обѣ эти кислоты оптически дѣятельны.

Слѣдовательно, арабинозѣ подходитъ II конфигурація; конечно, при этомъ остается неразрѣшеннымъ вопросъ, соотвѣтствуетъ ли она вышеприведенной формулѣ II или ея зеркальному изображенію.

II. *Біозы.*

Безчисленныя извѣстныя теперь біозы состоятъ почти исключительно изъ гексозъ и, слѣдовательно, имѣютъ формулу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 2C_6H_{12}O_6 - H_2O.$$

Біозы, которыя можно было бы расщепить на одну пентозу и гексозу, неизвѣстны; однако извѣстны такія, которыя даютъ при гидролизѣ двѣ различныхъ монозы, а также и такія, которыя даютъ только одну.

Кромѣ кипяченія съ разбавленными кислотами гидролизъ можетъ быть также произведенъ и при помощи энзимъ (**232**). Вслѣдствіе чрезвычайной легкости, съ которой происходитъ гидролитическое расщепленіе, допускаютъ, что въ поліозахъ (біозы, тріозы и т. д.) остатки монозъ соединены между собою не посредствомъ связей между атомами углерода, но при помощи одного или нѣсколькихъ атомовъ кислорода. Синтеза натуральныхъ біозъ произвести до сихъ поръ не удалось.

Напротивъ, изъ смѣси глюкозы и галактозы подъ дѣйствіемъ энзимы, содержащейся въ кефирныхъ зернышкахъ (лактазъ), была получена біоза, которая открывшимъ ее Е. Фишеромъ была названа изолактозой.

Тотъ же самый изслѣдователь получалъ синтетически біозы слѣдующимъ образомъ. Монозы, напримѣръ глюкозы, хлористымъ ацетиломъ переводились въ соединенія съ хлористымъ ацетиломъ. Ацетохлористое производное глюкозы содержитъ четыре ацетильныхъ группы, тогда какъ пятый гидроксилъ глюкозы замѣщенъ хлоромъ; ея формула значитъ $C_6H_7O \cdot Cl \cdot (OC_2H_3O)_4$. Если на это ацетохлористое соединеніе дѣйствовать монозой и алкоголятомъ натрія, то образуются тетраацетилпроизводныя біозъ, изъ которыхъ ацетильныя группы могутъ быть отщеплены растворомъ ѣдкаго натра. Свободныя же біозы можно выдѣлить въ видѣ ихъ озазоновъ. Комбинаціей ацетохлористой галактозы съ глюкозой была получена біоза, вѣроятно, тождественная съ мелибіозой (**234**).

Мальтоза (солодовый сахаръ).

225. Эта біоза, имѣющая въ кристаллическомъ состояніи формулу $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, получается изъ крахмала при дѣйствіи діастаза (**47**) и, слѣдовательно, является важнымъ промежуточнымъ продуктомъ для производствъ, основанныхъ на броженіи. Мальтоза кристаллизуется въ тонкихъ бѣлыхъ иглахъ и обладаетъ сильнымъ правымъ вращеніемъ. Кипяченіемъ съ разбавленными минеральными кислотами получается исключительно *d*-глюкоза. Мальтоза еще даетъ реакціи монозъ: она возстановляетъ щелочной растворъ мѣди, образуетъ озазонъ ($C_{12}H_{22}O_{11} - 2H_2O - 2H + 2C_6H_5NHNH_2 = C_{24}H_{32}O_9N_4$ мальтозазонъ) и окисляется въ односнов-

ную мальтобіоновую кислоту $C_{12}H_{22}O_{12}$, которая при гидролитическомъ расщепленіи даетъ *d*-глюконовую кислоту $CH_2OH(CHOH)_4CO_2H$.

Изъ этихъ свойствъ видно, что изъ двухъ карбонильныхъ группъ, содержащихся въ двухъ молекулахъ *d*-глюкозы, только одна остается здѣсь незатронутой. За это говоритъ образованіе озазона съ двумя, а не съ четырьмя молекулами фенилгидразина и окисленіе въ одноосновную, а не въ двуосновную кислоту. Слѣдовательно, связь обѣихъ молекулъ *d*-глюкозы должна происходить такимъ образомъ, что при этомъ въ реакцію вступаетъ атомъ кислорода въ карбонильной группѣ только одной молекулы (ср. п. **228**). Этотъ родъ связи между двумя монозами называется монокарбонильной связью. Если ее обозначить значкомъ $<$ и способную къ реакціи карбонильную группу въ молекулѣ обозначить $\lessdot$, то мальтоза можетъ быть выражена слѣдующей схемой:

$$\underset{d\text{-глюкоза.}}{C_6H_{11}O_5} < \underset{d\text{-глюкоза.}}{O\text{-}C_6H_{11}O_5 \lessdot}.$$

Молочный сахаръ (лактоза).

226. Эта біоза содержится въ молокѣ и можетъ быть изъ него получена.

Обыкновенно для полученія лактозы пользуются сывороткой; такъ называется освобожденная отъ жира и казеина жидкость, которая остается отъ молока послѣ того, какъ отъ него отдѣлятъ сливки и полученное такимъ образомъ снятое молоко переработаютъ на сыръ. Сыворотка содержитъ въ себѣ почти весь молочный сахаръ и большую часть неорганическихъ составныхъ частей молока. Молочный сахаръ добывается изъ нея выпариваніемъ до кристаллизаціи и очищается перекристаллизаціей.

Молочный сахаръ образуетъ съ одной молекулой воды кристаллическую массу или кристаллическій порошокъ; онъ не такъ сладокъ, какъ тростниковый сахаръ и, вслѣдствіе твердости своихъ кристалловъ, производитъ во рту впечатлѣніе песку, вслѣдствіе чего иногда называется также песочнымъ сахаромъ. При гидролизѣ онъ распадается на *d*-глюкозу и *d*-галактозу и даетъ реакціи монозъ. Тѣмъ же самымъ способомъ, что и для мальтозы, можно показать, что въ его молекулѣ содержится еще одна свободная карбонильная группа, такъ что и здѣсь между *d*-галактозой и *d*-глюкозой должна быть монокарбонильная связь. Свободная карбонильная группа есть карбонильная группа *d*-глюкозы, потому что при окисленіи посредствомъ бромной воды изъ молочнаго сахара получается лактобіоновая кислота, которая при гидролизѣ распадается на *d*-галактозу и *d*-глюконовую кислоту (**222**); поэтому молочный сахаръ можетъ быть представленъ формулой:

$$\underset{d\text{-галактоза.}}{C_6H_{11}O_5} < \underset{d\text{-глюкоза.}}{O\text{-}C_6H_{11}O_5 \lessdot}.$$

Тростниковый сахаръ (сахароза).

227. Тростниковый сахаръ находится во многихъ растеніяхъ и получается, главнымъ образомъ, изъ корней сахарной свеклы и стеблей сахарнаго тростника. Онъ представляетъ собой кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ. Плавится при 160^0 и затвердѣваетъ при охлажденіи въ аморфную стекловидную массу, которая черезъ нѣкоторое время снова становится кристаллической; при болѣе сильномъ нагрѣваніи онъ бурѣетъ и даетъ карамель—смѣсь различныхъ продуктовъ разложенія. При гидролизѣ получаются *d*-глюкоза и *d*-фруктоза. Въ то время, какъ самъ тростниковый сахаръ обладаетъ сильнымъ правымъ вращеніемъ, смѣсь этихъ монозъ вращаетъ влѣво, такъ какъ *d*-фруктоза вращаетъ сильнѣе влѣво, чѣмъ равное количество *d*-глюкозы вправо. При гидролизѣ, слѣдовательно, способность вращенія дѣлается обратной. Вслѣдствіе этого превращенія способности вращенія реакція называется инверсіей, названіе, которое примѣняется и для гидролиза другихъ біозъ и поліозъ. Продуктъ реакціи называется инвертнымъ сахаромъ. У тростниковаго сахара мы уже *не* находимъ реакцій характерныхъ для монозъ. Онъ не возстановляетъ щелочнаго раствора мѣди, не окрашивается въ бурый цвѣтъ ѣдкимъ кали и не образуетъ озазона, поэтому нужно заключить, что въ немъ нѣтъ свободныхъ карбонильныхъ группъ и что присоединеніе обѣихъ монозъ происходитъ при помощи обѣихъ карбонильныхъ группъ. Такая связь двухъ монозъ называется дикарбонильной связью. Ее изображаютъ знакомъ $< O >$: поэтому формула тростниковаго сахара

$$C_6H_{11}O_5 < O > C_6H_{11}O_5.$$

22.8 Ясное представленіе о родѣ моно- и дикарбонильной связи было получено тогда, когда было сдѣлано открытіе, что спирты (подъ дѣйствіемъ соляной кислоты) могутъ соединяться съ монозами, выдѣляя воду. Получаемыя такимъ образомъ тѣла называются глюкозидами, такъ какъ они аналогичны съ глюкозидами, встрѣчающимися въ природѣ. Послѣдніе представляютъ собой вещества, которыя при кипяченіи съ разбавленными кислотами даютъ сахаръ вмѣстѣ съ однимъ или нѣсколькими продуктами расщепленія различнаго рода. Искусственные глюкозиды получаются изъ молекулы спирта и монозы:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_7H_{14}O_6 + H_2O.$$

метилглюкозидъ.

Е. Фишеръ, открывшій эти соединенія, приписываетъ имъ строеніе, аналогичное нѣкоторымъ образомъ строенію ацеталей:

$$R \cdot HC\begin{array}{|c|}\hline +H \\ O\ H \\ \hline\end{array}\begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \rightarrow R \cdot HC<\begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \end{array}.$$

ацеталь

Такъ какъ при образованіи глюкозида на альдозу дѣйствуетъ только одна молекула спирта, то сама альдоза функціонируетъ одной гидроксильной группой, какъ вторая молекула спирта:

$$
\begin{array}{lcl}
\text{CH}_2\text{OH} & & \text{CH}_2\text{OH} \\
\dot{\text{C}}\text{HOH} & & \dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\gamma\dot{\text{C}}\text{HO}\,|\,\text{H} & & \gamma\dot{\text{C}}\text{H O}- \\
\beta\dot{\text{C}}\text{HOH} & & \beta\dot{\text{C}}\text{HOH} \quad + \text{H}_2\text{O}. \\
\alpha\dot{\text{C}}\text{HOH} & = & \alpha\dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\dot{\text{C}}\,|\,\text{O} + \text{H}\,|\,\text{OCH}_3 & & \dot{\text{C}}-\text{OCH}_3 \\
\text{H} & & \text{H}
\end{array}
$$

Эта структура является вѣроятной по слѣдующимъ основаніямъ: 1) такъ какъ глюкозиды легко разлагаются на свои составныя части, чѣмъ исключается связь углеродныхъ атомовъ между собой; 2) принимаютъ, что гидроксилъ, находящійся у γ-атома углерода есть тотъ самый, который вступаетъ въ реакцію, потому что другія соединенія съ группой—CHOH·CO—не даютъ глюкозидовъ, согласно чему α-гидроксилъ не реагируетъ. Затѣмъ наиболѣе вѣроятнымъ является именно предположеніе, что въ реакцію вступаетъ γ-гидроксилъ, такъ какъ извѣстны аналогичные случаи; вспомнимъ, напр., о лактонахъ.

Монокарбонильную связь можно представить себѣ аналогичной связи въ глюкозидахъ. Наприм., для мальтозы и молочнаго сахара, которые имѣютъ еще одну способную къ реакціямъ карбонильную группу мы имѣемъ

$$
\begin{array}{llcll}
\text{CH}_2\text{OH} & \text{C}^{\text{O}}_{\text{H}} & & \text{CH}_2\text{OH} & \text{C}^{\text{H}}_{\text{O}} \\
\dot{\text{C}}\text{HOH} & & & \dot{\text{C}}\text{HOH} & \dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\gamma\dot{\text{C}}\text{HO}\,|\,\text{H} & (\dot{\text{C}}\text{HOH})_4 & = \text{H}_2\text{O} + & \dot{\text{C}}\text{HO}- & \dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\beta\dot{\text{C}}\text{HOH} & & & \dot{\text{C}}\text{HOH} & \dot{\text{C}}\text{HOH}. \\
\alpha\dot{\text{C}}\text{HOH} & & & \dot{\text{C}}\text{HOH} & \dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\dot{\text{C}}\,|\,\text{O} + \text{H}\,|\,\text{OCH}_2 & & & \dot{\text{C}}-\!-\!-\text{O}/ & \text{CH}_2 \\
\text{H} & & & \text{H} &
\end{array}
$$

Для тростниковаго сахара, въ которомъ фруктоза и глюкоза связаны дикарбонильной связью, мы аналогичнымъ путемъ приходимъ къ слѣдующей структурѣ:

$$
\begin{array}{lcl}
\text{C}_2\text{HOH} & & \\
\dot{\text{C}}\text{HOH} & & \text{CH}_2\text{OH} \\
\dot{\text{C}}\text{HO}- & & \gamma\dot{\text{C}}\text{HO}- \\
\dot{\text{C}}\text{HOH} & & \beta\dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\dot{\text{C}}\text{HOH} & & \alpha\dot{\text{C}}\text{HOH} \\
\dot{\text{C}}-\!-\!- & \text{O} & \dot{\text{C}}-\!-\!- \\
\text{H} & & \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}
\end{array}
$$

Для тростниковаго сахара извѣстны соединенія съ основаніями, сахараты, напр., $C_{12}H_{22}O_{11}CaO \cdot 2H_2O$ и $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$, которые легко растворяются въ водѣ. Если такой растворъ кипятить, то выпадаетъ очень плохо растворимый трикальційсахаратъ

Техническое полученіе тростниковаго сахара.

229. Сырымъ матеріаломъ для полученія тростниковаго сахара въ Европѣ служитъ свекла, а въ тропическихъ странахъ—сахарный тростникъ. Сахаръ находится въ растворенномъ видѣ въ клѣточномъ соку свеклы и сахарнаго тростника. Клѣточный сокъ не можетъ диффундировать изъ клѣточекъ, потому что между клѣточнымъ сокомъ и клѣточными оболочками, которыя представляютъ собою полупроницаемую стѣнку („Неорг. Хим.“ п. **10**), лежитъ протоплазма, которая и пре-

пятствуетъ выходу сока. Если же свеклу помѣстить въ воду съ температурою въ 80—90°, то протоплазма убивается; она затвердѣваетъ и при этомъ сейчасъ же образуются узкія щели, черезъ которыя можетъ диффундировать клѣточный сокъ. Для того, чтобы облегчить этотъ процессъ, свекла рѣжется на тонкія пластинки въ 2—3 милл. толщиной.

Для того, чтобы произвести возможно полное выщелачиваніе наименьшимъ количествомъ воды, рѣзка выщелачивается въ желѣзныхъ цилиндрахъ (диффузорахъ) такимъ образомъ, что свѣжая вода всегда вливается въ наиболѣе выщелоченную рѣзку, тогда какъ сливающійся съ нея сокъ поступаетъ въ предыдущій цилиндръ. Наиболѣе богатый сахаромъ сокъ поступаетъ такимъ образомъ въ заключеніе въ цилиндръ съ совершенно свѣжей рѣзкой (принципъ встрѣчныхъ токовъ).

Такимъ образомъ получаютъ сахарный растворъ, содержащій приблизительно столько же сахару, сколько и сама свекла, именно 12—15%.

Къ этому раствору прибавляютъ извести, чѣмъ достигаются двѣ цѣли. Во-первыхъ, при этомъ выпадаютъ содержащіяся въ соку свободныя кислоты (щавелевая, лимонная и т. д.), а также фосфорнокислыя соли. Удаленіе кислотъ необходимо, потому что въ противномъ случаѣ при выпариваніи жидкости онѣ будутъ производить инверсію. Во-вторыхъ, известью осаждаются также бѣлковыя и красящія вещества. Для достиженія обѣихъ цѣлей необходимо прибавлять избытокъ извести, переходящей отчасти въ видѣ сахарата въ растворъ. Чтобы удалить его, въ растворъ пропускаютъ углекислоту, однако же столько, чтобы онъ оставался слабо щелочнымъ. Осадокъ отдѣляется отъ раствора на фильтрпрессахъ. Для полученія возможно большаго количества сахара фильтратъ выпаривается при низкой температурѣ въ вакуумаппаратахъ, въ которыхъ сахарный растворъ кипятится подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Первымъ продуктомъ концентраціи является густой сокъ, который конечно имѣетъ болѣе щелочную реакцію, чѣмъ первоначальный растворъ. Новымъ пропусканіемъ углекислоты осаждается излишняя известь; густой сокъ тогда становится почти нейтральнымъ и послѣ отфильтровыванія углекислой извести вывариватся до выдѣленія большого количества сахарныхъ кристалловъ. Ему даютъ охладиться, при чемъ выдѣляется еще больше сахару; вмѣстѣ съ кристаллами содержится въ остаткѣ сиропъ; послѣдній отдѣляется отъ выкристаллизовавшагося сахара посредствомъ центрофугированія.

Для того, чтобы заставить кристаллизоваться этотъ сиропъ, его помѣщаютъ въ особыя мѣшалки, гдѣ онъ подвергается медленному перемѣшиванію. По окончаніи кристаллизаціи по этому способу масса снова пускается на центрофугу. Сиропъ, изъ котораго нельзя уже выдѣлить сахара, называется **мелассой**, которая перерабатывается на спиртъ. Полученный такимъ образомъ сырой сахаръ еще нечистъ, онъ окрашенъ въ буровато-желтый цвѣтъ и содержитъ сиропъ. Для очистки его „раффинируютъ", т. е. снова растворяютъ и прозрачный растворъ выпаривается въ вакуумаппаратахъ.

Количественное опредѣленіе тростниковаго сахара.

230. Большое практическое значеніе сахара дѣлаетъ желательнымъ быстрое и точное количественное опредѣленіе его въ растворахъ. Для этой цѣли теперь пользуются исключительно поляриметромъ уже потому, что тростниковый сахаръ обладаетъ очень сильной способностью вращенія: $[\alpha]_D = +66{,}5^\circ$ (вправо)—слѣдовательно, ничтожное количество сахара производитъ еще довольно сильное вращеніе—и затѣмъ потому, что вращательная способность сахарныхъ растворовъ мало зависитъ отъ температуры и практически пропорціональна концентраціи. Конечно, этотъ

способъ предполагаетъ отсутствіе другихъ оптически дѣятельныхъ веществъ въ растворѣ. Если же они есть, то или они должны быть удалены, или ихъ способность вращенія должна быть принята въ разсчетъ. При опредѣленіи содержанія сахара въ свеклѣ прибѣгаютъ къ первому способу, осаждая содержащіеся въ испытуемомъ растворѣ вмѣстѣ съ тростниковымъ сахаромъ и также вращающіе плоскость поляризаціи бѣлки свинцовымъ сахаромъ и отфильтровывая растворъ. Если вмѣстѣ съ тростниковымъ сахаромъ содержится въ растворѣ еще какой-либо родъ сахара, то выбираютъ второй путь. Допустимъ, напр., что кромѣ тростниковаго сахара въ растворѣ содержится глюкоза. Тогда сначала опредѣляютъ способность вращенія даннаго раствора: онъ вращаетъ вправо, но если его затѣмъ инвертировать, то правое вращеніе уменьшается или даже превращается въ лѣвое, такъ какъ инвертный сахаръ вращаетъ влѣво. Затѣмъ, если извѣстна вращательная способность, которую имѣетъ растворъ инвертнаго сахара, приготовленный изъ раствора тростниковаго сахара съ опредѣленнымъ количествомъ послѣдняго, то содержаніе глюкозы и тростниковаго сахара въ данномъ растворѣ можно опредѣлить при помощи очень простого вычисленія.

Скорость инверсіи тростниковаго сахара.

231. Къ инверсіи тростниковаго сахара можно примѣнить тотъ же самый принципъ, что и къ обмыливанію сложныхъ эфировъ (**101**); согласно этому количество тростниковаго сахара, которое инвертируется въ опредѣленный промежутокъ времени, пропорціонально количеству этого вещества. Если первоначально было взято количество тростниковаго сахара p и изъ него по истеченіи опредѣленнаго времени инвертировалось количество x, то скорость s въ слѣдующій затѣмъ промежутокъ времени выразится формулой:

$$s = \frac{dx}{dt} = k(p - x),$$

гдѣ k есть нѣкоторая постоянная.

Инверсія можетъ производиться различными кислотами и скорость реакціи зависитъ отъ природы употребленной кислоты; слѣдовательно, для k постоянной скорости будутъ найдены различныя величины. Если величины этой постоянной у различныхъ кислотъ сравнить съ величинами ихъ электролитической диссоціаціи, то между обѣими этими величинами замѣтна пропорціональность: кислота, сильнѣе диссоціирующая, инвертируетъ быстро, слабо диссоціирующая—инвертируетъ медленно. Отсюда слѣдуетъ, что инвертирующее дѣйствіе производитъ только та часть кислотъ, которая подвергается электролитической диссоціаціи; и принимая во вниманіе, что общимъ для всѣхъ кислотъ является іонъ водорода, мы приходимъ къ заключенію, что инверсія производится водороднымъ іономъ. Наоборотъ, посредствомъ измѣренія скорости инверсіи можно опредѣлить концентрацію іоновъ водорода, напр., въ растворѣ кислой соли.

Если инверсія производится энзимой, то теченіе реакціи не можетъ быть выражено вышеприведенной формулой. Это нужно приписать тому обстоятельству, что интенсивность дѣйствія энзимы настолько же зависитъ отъ концентраціи тростниковаго сахара, насколько и отъ концентраціи его продуктовъ разложенія, что въ случаѣ дѣйствія кислоты не имѣетъ мѣста.

О броженіи и дѣйствіи энзимъ.

232. Спиртовое броженіе жидкостей, содержащихъ сахаръ, представляетъ собою одинъ изъ извѣстнѣйшихъ химическихъ процессовъ. Въ теченіе девятнадцатаго столѣтія сдѣлался извѣстнымъ цѣлый рядъ другихъ реакцій, разсматриваемыхъ, какъ процессы броженія, такъ напримѣръ, молочнокислое и маслянокислое броженіе молочнаго сахара, гніеніе и т. д. Подъ процессами броженія подразумѣваютъ цѣлую группу одновременно протекающихъ при обыкновенной температурѣ реакцій, которыя сопровождаются по большей части выдѣленіемъ газовъ и положительнымъ калорическимъ эффектомъ, и въ которыхъ играютъ роль микроорганизмы (дрожжевые грибки, бактеріи и дробневые грибки).

Относительно значенія, которое для процессовъ броженія имѣютъ микроорганизмы, существуютъ чрезвычайно различныя мнѣнія. Либигъ держался воззрѣнія, что дрожжи представляютъ собой органическое вещество, находящееся въ произвольномъ разложеніи и передающее химическое движеніе способнымъ къ броженію веществамъ. Напротивъ Пастеръ, опираясь на цѣлый рядъ геніальныхъ опытовъ, утверждалъ, что броженіе происходитъ подъ вліяніемъ дрожжевыхъ грибковъ и, слѣдовательно, процессъ броженія долженъ разсматриваться, какъ физіологическое явленіе, т. е. какъ результатъ жизненной дѣятельности клѣточекъ. Нѣтъ броженія безъ живыхъ дрожжей; вскорѣ это мнѣніе сдѣлалось, вообще, господствующимъ, и предположеніе Либига, что дрожжи имѣютъ только второстепенное значеніе, было совершенно оставлено.

По теоріи Пастера процессъ броженія неразрывно связанъ съ присутствіемъ и размноженіемъ живыхъ дрожжей. Если бы удалось произвести раздѣленіе, то теорія потеряла бы почву. И Бухнеру дѣйствительно удалось доказать, что бродильное дѣйствіе можно отдѣлить отъ живыхъ дрожжевыхъ клѣточекъ. Онъ приготовлялъ изъ дрожжей растираніемъ ихъ съ кварцевымъ пескомъ для разрушенія клѣточныхъ стѣнокъ и прессованіемъ массы подъ очень высокимъ давленіемъ совершенно свободный отъ клѣточекъ сокъ, который приводилъ сахарный растворъ въ сильное броженіе. Броженіе вызывается при этомъ не имѣющимися въ жидкости клѣточками живыхъ дрожжей и не живой протоплазмой ихъ, такъ какъ дрожжи можно предварительно убить, внося ихъ въ ацетонъ, и все таки полученный изъ нихъ сокъ по своему бродильному дѣйствію не уступаетъ соку, полученному изъ живыхъ дрожжей. Слѣдовательно, броженіе обусловливается растворимымъ веществомъ, которое по своимъ свойствамъ (между прочимъ оно коагулируетъ при нагрѣваніи) должно быть причислено къ бѣлковымъ тѣламъ; оно представляетъ собою особый родъ энзимы. Бухнеръ назвалъ его цимазомъ. Дрожжевыя клѣтки имѣютъ

только то значенiе, что онѣ производятъ цимазъ. Бухнеру удалось аналогичнымъ путемъ показать, что другiе бродильные процессы, какъ напр. молочнокислое и уксусное броженiе, также производятся не самими грибками, но содержащимися въ нихъ энзимами.

Точный химическiй составъ энзимъ еще совершенно неизвѣстенъ; большинство изъ нихъ до сихъ поръ не получено въ чистомъ состоянiи, и совершенно загадочной является ихъ способность вызывать вышеописанное расщепленiе и разложенiе органическихъ веществъ. Пока имѣются только очень неполныя свѣдѣнiя той обстановки, отъ которой зависятъ ихъ дѣйствiя. Прежде всего энзимы дѣйствуютъ только при обыкновенной или немного повышенной температурѣ; ниже точки замерзанiя ихъ дѣйствiя прекращаются, но возникаютъ вновь при переходѣ къ обыкновенной температурѣ; при нагрѣванiи они разлагаются. Затѣмъ, энзимы не дѣйствуютъ въ присутствiи очень малыхъ количествъ нѣкоторыхъ веществъ, „ядовъ", такъ напр., синильной кислоты. Въ третьихъ, наблюдается то замѣчательное явленiе, что опредѣленная энзима дѣйствуетъ только на нѣкоторыя вещества, совершенно не влiяя на другiя аналогичныя вещества. Такъ, изъ различныхъ монозъ, содержащихъ отъ 2 до 9 атомовъ углерода, въ спиртовое броженiе могутъ быть приведены только трiозы, гексозы и нонозы, т. е. только тѣ, которыя согласно ихъ формуламъ могутъ быть цѣликомъ расщеплены на CO_2 и C_2H_6O. Только монозы могутъ сбраживаться энзимами; бiозы предварительно расщепляются на монозы. Дрожжи содержатъ энзиму, инвертазъ, которая сначала расщепляетъ тростниковый сахаръ на фруктозу и глюкозу. Тѣ роды дрожжей, которыя не содержатъ инвертаза, не могутъ сбраживать тростниковаго сахара; такъ, напримѣръ, открытый Бейеринкомъ Schizosaccharomyces octosporus можетъ сбраживать только мальтозу, но не тростниковый сахаръ. Дѣйствительно этотъ родъ дрожжей не содержитъ инвертаза, а только мальтазъ (т. е. энзиму, гидролизирующую мальтозу).

Какъ показалъ Е. Фишеръ, обычное превращенiе монозъ подъ дѣйствiемъ энзимъ находится въ близкой зависимости отъ пространственной конфигурацiи первыхъ. Три слѣдующiя гексозы, встрѣчающiяся въ природѣ: *d*-глюкоза, *d*-манноза и *d*-фруктоза, способныя сбраживаться, имѣютъ большое сходство ихъ конфигурацiй:

		CH_2OH	
COH	COH	|	COH
H—|—OH	HO——H	CO	H—|—OH
HO—|—H	HO——H	HO——H	HO—|—H
H—|—OH	H——OH	H——OH	HO—|—H
H—|—OH	H—|—OH	H——OH	H—|—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
d-глюкоза	*d*-манноза	*d*-фруктоза	*d*-галактоза

такъ какъ различна только группировка на обоихъ верхнихъ углеродныхъ атомахъ. Также встрѣчающаяся въ природѣ *d*-галактоза отличается нѣсколько больше и сбраживается медленнѣе, а нѣкоторыми родами дрожжей и совсѣмъ не сбраживается. Вещества, формулы которыхъ представляютъ собой зеркальное изображенiе формулъ вышеупомянутыхъ соединенiй, напр. *l*-глюкоза и др., не сбраживаются.

Причина этого явленiя, по всей вѣроятности, заключается въ асимметрическомъ строенiи молекулъ энзимъ. Потому что, хотя эти вещества и неизвѣстны въ чистомъ состоянiи, все же ихъ родство съ бѣлковыми веществами такъ ясно, и ихъ образованiе изъ послѣднихъ такъ вѣроятно, что ихъ безъ сомнѣнiя можно разсматривать, какъ оптически активныя, т. е. вещества съ асимметричной молекулой. Это приводитъ къ гипотезѣ, что между энзимами и веществами, на которыя онѣ дѣйствуютъ, должна существовать аналогiя молекулярной конфигурацiи. Фишеръ сдѣлалъ очень наглядное сравненiе: молекулы энзимы и вещества должны относиться другъ къ другу, какъ ключъ къ замку.

Если это воззрѣнiе примѣнить къ химическимъ процессамъ въ высокоразвитыхъ организмахъ, то мы приходимъ къ представленiю, что вообще при превращенiяхъ, въ которыхъ протеиновыя вещества функцiонируютъ, какъ вещества дѣятельныя, какъ это безъ сомнѣнiя происходитъ въ протоплазмѣ,—конфигурацiя молекулы играетъ такую же роль, какъ и ея строенiе. Такимъ путемъ объясняются, напр., явленiя, что изъ двухъ оптически активныхъ аспарагиновъ одинъ имѣетъ сладкiй вкусъ въ то время, какъ другой совершенно безвкусенъ, что три стереоизомерныхъ винныхъ кислоты въ тѣлѣ одной собаки окисляются различно; что если *l*- или *d*-арабинозу впрыснуть подъ кожу кролика, то первой выдѣляется въ неизмѣненномъ видѣ изъ тѣла только 7,1%, а второй—36,0%.

О полученiи оптически активныхъ соединенiй (асимметрическiй синтезъ).

233. При синтезахъ, производимыхъ въ лабораторiяхъ, изъ неактивныхъ веществъ всегда получаются оптически недѣятельныя соединенiя. Напротивъ, въ растенiяхъ изъ недѣятельнаго матерiала (углекислоты и воды) получается синтетическимъ путемъ правовращающая глюкоза и безчисленное количество другихъ оптически дѣятельныхъ соединенiй, а также оптически дѣятельныя азотъ содержащiя соединенiя, какъ бѣлки, алкалоиды и т. д., при чемъ азотъ входитъ въ составъ этихъ соединенiй или какъ таковой или въ видѣ азотной кислоты. При изслѣдованiи этого явленiя наталкиваются на два вопроса:

1. Какъ получилось первое оптически дѣятельное вещество изъ оптически недѣятельнаго матерiала?

2. Какимъ образомъ подъ дѣйствіемъ уже имѣющагося оптически дѣятельнаго соединенія происходитъ образованіе другихъ оптически дѣятельныхъ тѣлъ изъ недѣятельнаго матеріала?

На первый вопросъ не дано еще опредѣленнаго отвѣта. Пытались образованіе оптически дѣятельныхъ соединеній объяснить вліяніемъ существующаго на земной поверхности круговымъ образомъ поляризованнаго свѣта; хотя эта гипотеза и не невѣроятна, но до сихъ поръ не удалось произвести опытовъ, подтверждающихъ ее.

Въ разрѣшеніи второго вопроса удалось сдѣлать нѣсколько больше. Е. Фишеръ показалъ, что при употребленіи оптически дѣятельныхъ веществъ синтезъ черезъ ціангидрины не всегда даетъ два возможныхъ оптическихъ изомера (**186**). Такъ изъ маннозы при синтезѣ съ синильной кислотой получается манногептоновая кислота.

Здѣсь можно было бы, какъ и при всѣхъ синтезахъ съ синильной кислотой, ожидать образованія равныхъ количествъ двухъ изомерныхъ манногептоновыхъ кислотъ. Однако, этого не происходитъ—получается только *одна* такая кислота. Такимъ образомъ отсюда видно, что разъ уже имѣется асимметрія молекулы, то и дальнѣйшая надстройка ея имѣетъ асимметрическій характеръ. Предположимъ, что исходя изъ маннозы при помощи тройного синтеза съ синильной кислотой мы дошли до маннононозы, и что этотъ синтезъ все время шелъ въ *одну* сторону. Затѣмъ эта моноза тѣмъ или другимъ способомъ была расщеплена на первоначальную гексозу и вещество, содержащее три углеродныхъ атома; тогда послѣднее было бы также оптически активно. Значитъ, оптически активная молекула производитъ другую.

Образованіе сахара въ растеніяхъ происходитъ, по всей вѣроятности, аналогичнымъ путемъ. Въ хлорофилльныхъ тѣльцахъ получается глюкоза. Сами эти тѣльца состоятъ изъ оптически дѣятельныхъ веществъ. Можно допустить, что прежде образованія сахара образуются соединенія этихъ веществъ съ угольной кислотой или формальдегидомъ (**220**, 4), и что конденсація въ сахаръ при имѣющейся уже асимметріи этихъ веществъ протекаетъ тоже асимметрично.

Дѣйствительно, въ нѣкоторыхъ случаяхъ удалось произвести такіе асимметрическіе синтезы.

Если, напримѣръ, возстановлять бензоилмуравьиную кислоту $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, то образуется недѣятельная миндальная кислота $C_6H_5CHOH \cdot COOH$. Если же возстановлять эфиръ этой кетонокислоты съ оптически активнымъ спиртомъ, напримѣръ, лѣвовращающимъ ментоломъ, то образуется смѣсь *d*-эфира съ незначительнымъ избыткомъ *l*-эфира, откуда омыливаньемъ (т. е. удаленіемъ введенныхъ асимметрическихъ группъ) получается активная миндальная кислота; аналогичнымъ путемъ получается *l*-молочная кислота при возстановленіи *l*-борниловаго эфира пировиноградной кислоты алюминіевой амальгамой:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CO_2C_{10}H_{17} \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CO_2H .$$
l-молочная кислота

Въ природѣ рѣдко встрѣчаются всѣ оптически возможные изомеры даннаго соединенія. Глюкоза встрѣчается, напр., только въ видѣ *d*-глюкозы, винная и молочная кислоты только въ видѣ правовращающихъ изомеровъ. До сихъ поръ еще не дано отвѣта на вопросъ, почему природа не создаетъ зеркальныхъ изображеній веществъ, встрѣчающихся въ флорѣ и фаунѣ, не смотря на то, что—насколько мы можемъ объ этомъ судить при данномъ состояніи нашихъ знаній—первоначальныя условія для полученія тѣхъ и иныхъ изомеровъ были совершенно одинаковы.

III. Поліозы.

Раффиноза $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$.

234. Изъ тріозъ извѣстны только немногія; ихъ формула $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = C_{18}H_{32}O_{16}$; наиболѣе извѣстной является раффиноза. Это вещество представляетъ собою гексотріозу, такъ какъ при гидролизѣ, присоединяя двѣ частицы воды, оно даетъ одинаковое количество молекулъ *d*-фруктозы, *d*-глюкозы и галактозы. При осторожномъ оперированіи удается расщепить раффинозу почти цѣликомъ на *d*-фруктозу и одну біозу (мелебіоза), которая съ своей стороны такъ же, какъ и молочный сахаръ, распадается на *d*-глюкозу и галактозу, содержитъ одну свободную карбонильную группу, но тѣмъ не менѣе нетождественна съ молочнымъ сахаромъ. Дѣйствіемъ эмульсина раффиноза расщепляется на *d*-галактозу и тростниковый сахаръ.

Раффиноза не даетъ реакціи сахаровъ; она, напр., индифферентна къ щелочному раствору мѣди. Поэтому ея строеніе можно представить слѣдующимъ образомъ:

$$C_6H_{11}O_5 < O \cdot C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{11}O_5,$$

такъ какъ въ ней нѣтъ свободныхъ карбонильныхъ группъ.

Раффиноза кристаллизуется въ прекрасныхъ тонкихъ призмахъ съ пятью молекулами кристаллизаціонной воды. Тростниковый сахаръ, къ которому примѣшано нѣкоторое количество этого вещества, кристаллизуется въ своеобразныхъ острыхъ кристаллахъ (*Spitzenzucker*).

Въ маннѣ содержится тетроза, называемая маннотетрозой, которая при гидролизѣ расщепляется на двѣ молекулы галактозы, одну молекулу глюкозы и одну молекулу фруктозы:

$$\underset{\text{маннотетроза}}{C_{24}H_{42}O_{21}} + 3H_2O = \underset{\text{галактоза}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Высшія поліозы.

235. Большинство изъ нихъ аморфны и не имѣютъ сладкаго вкуса, многія нерастворимы въ водѣ. При гидролизѣ онѣ распадаются на монозы, именно на пентозы или гексозы, такъ что здѣсь нужно допустить между монозами существованіе кислородной связи. Молекулярный вѣсъ поліозъ неизвѣстенъ, но видимо онъ очень высокъ. Ихъ формула можетъ быть представлена выраженіемъ: $n \cdot C_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O$. Если n очень велико, то это выраженіе приближается къ $nC_6H_{12}O_6 - nH_2O = n(C_6H_{10}O_5)$. Это составъ, найденный элементарнымъ анализомъ.

Почти всѣ поліозы даютъ при гидролизѣ монозы съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ; въ растительной слизи (изъ льняныхъ сѣмянъ) встрѣчаются вѣроятно поліозы, которыя распадаются на гексозы и пентозы.

Крахмалъ.

236. Крахмалъ является однимъ изъ первыхъ продуктовъ ассимиляціи въ живыхъ растеніяхъ. Онъ находится въ разнообразнѣйшихъ тканяхъ и органахъ растеній и въ видѣ микроскопическихъ зернышекъ заполняетъ клѣточки растеній. Зернышки чрезвычайно различны по ихъ величинѣ и формѣ: они шарообразны, овальны и т. д., какъ показываютъ фф. 71 и 72.

Крахмалъ нерастворимъ въ холодной водѣ, въ горячей водѣ онъ сильно разбухаетъ (клейстеръ), не переходя собственно въ растворъ. Разбавленнымъ растворомъ іода онъ окрашивается въ ярко-голубой цвѣтъ, что и служитъ реакціей на крахмалъ. Кипяченіемъ съ разведенными кислотами онъ расщепляется цѣликомъ; при этомъ получается только *d*-глюкоза. При обработкѣ клейстера діастазомъ, сначала происходитъ раствореніе; затѣмъ происходитъ расщепленіе молекулы, и въ результатѣ получается мальтоза (и изомальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$). При обоихъ способахъ обработки получаются однако промежуточные продуты, камедеобразныя вещества, поліозы, молекулы которыхъ меньше молекулъ крахмала; они называются декстринами.

Декстринъ получается также при нагрѣваніи крахмала самого по себѣ или съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты (до 110°). Крахмалъ не даетъ реакцій монозъ; онъ не возстановляетъ щелочнаго раствора мѣди, не осмоляется ѣдкими щелочами и не даетъ соединеній съ фенилгидразиномъ. Слѣдовательно, его молекула не имѣетъ свободныхъ карбонильныхъ группъ и поэтому соотвѣтствуетъ схемѣ:

$$C_6H_{10}O_5 < O \ldots\ldots C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \ldots\ldots O > C_6H_{10}O_5.$$

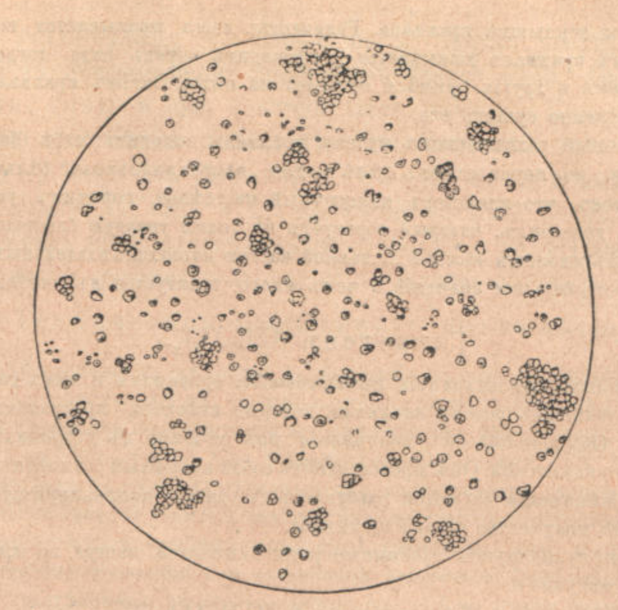
Можетъ явиться вопросъ, что, можетъ быть, въ молекулѣ крахмала содержится не одна, а большее количество дикарбонильныхъ связей, т. е. что его формула соотвѣтствуетъ схемѣ:

$$C_6H_{10}O_5 < O \ldots\ldots C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \cdot O > C_6H_{10}O_5 \ldots\ldots$$

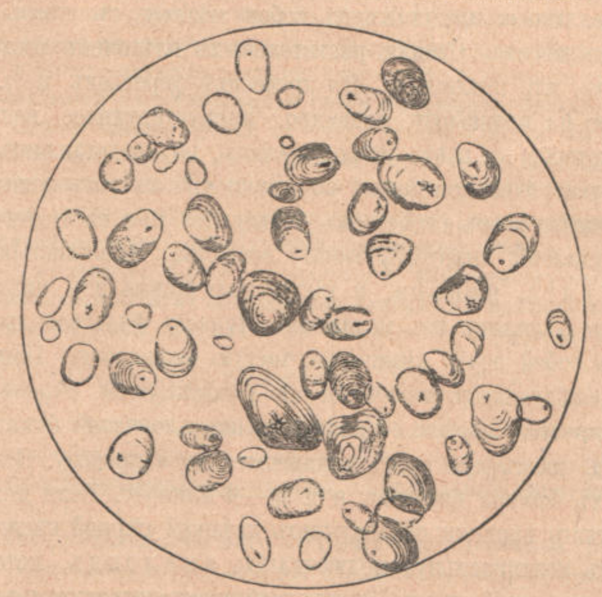
$$O > C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \cdot O > C_6H_{10}O_5 \cdot O > C_6H_{10}O_5 \ldots\ldots O > C_6H_{10}O_5$$

На этотъ вопросъ приходится отвѣчать отрицательно, такъ какъ при гидролизѣ такого тѣла вмѣстѣ съ *d*-глюкозой получилось бы тѣло $>C_6H_{12}O_6<$ съ двумя карбонильными группами; при гидролизѣ крахмала образованія такого тѣла не было замѣчено.

Декстринъ реагируетъ съ фенилгидразиномъ и даетъ другія реакціи монозъ: возстановленіе щелочнаго раствора мѣди и желтое окрашиваніе съ ѣдкими щелочами. Поэтому въ немъ нужно допустить существованіе свободной карбонильной группы.



Фиг. 71. Рисовый крахмалъ. Увеличенный въ 320.



Фиг. 72. Картофельная мука. Увеличенная въ 250 разъ.

Техническое полученіе крахмала.

237. Принципъ его очень простъ. Сырыми матеріалами служитъ по большей части картофель, рисъ, маисъ и пшеница. Для полученія крахмала изъ картофеля, послѣдній мелко растирается, при чемъ разрушаются оболочки клѣточекъ, въ кото-

рыя заключены зернышки крахмала. Размолотая масса промывается водой на ситахъ, при чемъ крахмалъ вымывается и проходитъ черезъ сита, тогда какъ оболочки клѣточекъ и другія примѣси остаются на нихъ. Затѣмъ крахмалу даютъ отстояться и медленно сушатъ его.

Полученный техническимъ путемъ крахмалъ находитъ себѣ большое примѣненіе, напр., въ переплетномъ дѣлѣ и для „накрахмаливанья" бѣлья. Послѣднее покоится на томъ, что клейстеръ, нанесенный на бѣлье, горячимъ утюгомъ превращается въ декстринъ, который образуетъ на ткани твердую блестящую корку.

Крахмалъ является важной составной частью нашихъ питательныхъ веществъ и поэтому имѣетъ большое значеніе, о чемъ много трактуется въ учебникахъ физіологіи.

Гликогенъ $(C_6H_{10}O_5)_x$.

238. Гликогенъ находится въ *животномъ* организмѣ и тѣмъ самымъ отличается отъ остальныхъ родовъ крахмала, которые являются продуктами растительнаго царства. Обыковенно, онъ получается изъ печени; въ устрицахъ также содержится много гликогена. Онъ представляетъ собой аморфный безцвѣтный порошокъ, который при кипяченіи съ водой разбухаетъ и даетъ опализирующую жидкость; при гидролизѣ получается только *d*-глюкоза.

Кажется, существуютъ различные роды гликогена, смотря по животному, отъ котораго онъ полученъ.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_x$.

239. Целлюлоза представляетъ собою поліозу съ очень высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Стѣнки растительныхъ клѣточекъ состоятъ, главнымъ образомъ, изъ целлюлозы. Въ древесинѣ деревьевъ и т. д. находится похожее на целлюлозу вещество, инкрустирующее вещество или лигнинъ, которое, по всѣмъ вѣроятностямъ, не представляетъ собой поліозы. Целлюлоза очень устойчива по отношенію къ разведенныхъ кислотамъ и щелочамъ; этимъ свойствомъ пользуются при ея техническомъ полученіи для удаленія инкрустирующаго вещества. Волокнистыя вещества, какъ ленъ, вата, пенька, а также получаемая изъ нихъ бумага состоятъ почти цѣликомъ изъ целлюлозы, тонкая фильтровальная бумага представляетъ собой почти химически чистую целлюлозу. При обработкѣ крѣпкой и послѣдующемъ кипяченіи съ разбавленной сѣрной кислотой, она гидролизируется нацѣло. Целлюлоза изъ хлопчатой бумаги (ваты), бумаги и т. д. даетъ при этомъ исключительно *d*-глюкозу. Целлюлоза же изъ кофейныхъ бобовъ, кокосовъ и т. д.—*d*-маннозу. Если целлюлозу въ теченіе короткаго времени обрабатывать крѣпкой сѣрной кислотой, то она переходитъ въ коллоидальную модификацію, амилоидъ, который іодомъ окрашивается въ синій цвѣтъ. Этимъ свойствомъ пользуются для открытія целлюлозы. Целлюлоза растворима въ аммiачномъ растворѣ окиси мѣди (реактивъ Швейцера) и изъ этого раствора осаждается кислотами и солями; послѣ высушиванія она представляетъ собою аморфный порошокъ.

При обработкѣ целлюлозы изъ фильтровальной бумаги, ваты и т. д. ангидридомъ уксусной кислоты и концентрированной сѣрной кислотой,

получается октацетильное соединеніе біозы, откуда послѣдняя можетъ быть получена обмыливаніемъ спиртовымъ ѣдкимъ кали. Она получила названіе целлозы и при инверсіи даетъ глюкозу. Целлоза представляетъ собою простѣйшую поліозу изъ целлюлозъ, какъ мальтоза является простѣйшей поліозой изъ крахмаловъ. Отсюда мы получаемъ важный, какъ чисто химически, такъ и для физіологіи растеній фактъ, что целлюлоза и крахмалъ представляютъ собою совершенно различныя вещества и первыя не могутъ разсматриваться, какъ высшіе полимеры крахмаловъ.

Техническое примѣненіе целлюлозы.

240. Целлюлоза примѣняется въ индустріи въ самыхъ разнообразныхъ формахъ. Полотно получается изъ стеблей льняныхъ растеній. Волокна луба, вслѣдствіе устойчивости целлюлозы по отношенію къ химическимъ реактивамъ, могутъ быть отдѣлены отъ другихъ частей льна всевозможными способами. На практикѣ это достигается только гніеніемъ. Отдѣленныя при этомъ волокна, окрашенныя въ сѣрый цвѣтъ, выбѣливаются раскладываніемъ ихъ по травѣ или бѣлильной известью.

Раньше бумага приготовлялась преимущественно изъ тряпья; теперь же она получается изъ древесной или соломенной целлюлозы. При фабрикаціи такого сорта бумаги раздѣленныя на волокна дерево или солому нужно сначала отдѣлить отъ различныхъ примѣсей (смола и инкрустирующія вещества). Когда употребляется дерево, то этого достигаютъ кипяченіемъ съ растворомъ сѣрнистокислаго кальція; при соломѣ же кипяченіемъ съ разведеннымъ натріевымъ щелокомъ. При этомъ смола и инкрустирующія вещества переходятъ большей частью въ растворъ, тогда какъ целлюлоза не затрачивается почти совершенно. Затѣмъ, матеріалъ отбѣливается. Однако такимъ путемъ не всегда удается удалить лигнинъ, и полученная изъ этой массы бумага даетъ реакцію на лигнинъ. Отличительнымъ признакомъ его является желтое пятно на бумагѣ отъ раствора анилиновыхъ солей; если содержащую лигнинъ бумагу смочить растворомъ флороглюцина и концентрированной соляной кислотой, то получается ярко-красное пятно.

Пергаментная бумага получается погруженіемъ непроклеенной бумаги (фильтровальной бумаги) на нѣсколько секундъ въ крѣпкую сѣрную кислоту и промываніемъ ея водой. При этомъ на поверхности образуется слой амилоида.

Нитропроизводныя целлюлозы.

241. Если обработать вату смѣсью азотной и сѣрной кислотъ, то смотря по крѣпости употребленныхъ кислотъ и продолжительности ихъ дѣйствія, получаются одно,- дву-, тринитропроизводныя целлюлозы, соотвѣтственно эмпирической формулѣ целлюлозы $C_6H_{10}O_5$.

Высшихъ нитропроизводныхъ не получено. Целлюлоза переходитъ при этомъ въ оксицеллюлозу, такъ какъ при обработкѣ тринитропроизводнаго хлористымъ желѣзомъ возстановляется не целлюлоза, а оксицеллюлоза, тогда какъ, напр., нитропроизводное маннита при этомъ снова превращается въ маннитъ. Оксицеллюлоза имѣетъ формулу: $(C_{24}H_{40}C_{21})_x = [(C_6H_{10}O_5)_3 + C_6H_{10}O_6]_x$ и тринитропроизводное ея: $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]_3 + C_6H_7(NO_2)_3O_6$.

Смѣсь моно- и динитропроизводныхъ, растворенная въ смѣси спирта съ эфиромъ даетъ коллодій, который при испареніи растворителя даетъ прозрачную пленку; онъ примѣняется въ медицинѣ для покрыванія незначительныхъ пора-

ненiй и остановки кровотеченiй, а затѣмъ, какъ склеивающее и связующее вещество. До изобрѣтенiя сухихъ пластинокъ коллодiй употреблялся въ фотографiи для приготовленiя свѣточувствительныхъ пластинокъ. Целлюлоидъ приготовляется изъ коллодiйной ваты, которая отличается отъ гремучей ваты своей растворимостью въ смѣси спирта съ эфиромъ.

Тринитропроизводное образуетъ гремучую вату, похожую по внѣшнему виду на хлопчатую бумагу, но болѣе жесткую на ощупь и вслѣдствiе своей большой взрывчатой силы часто примѣняющуюся для взрыванiя. Зажженная на воздухѣ гремучая вата сгораетъ очень быстро, безъ взрыва, но очень сильно взрываетъ, если ее воспламенить при помощи гремучей ртути или удара, при этомъ образуются только газообразные продукты, именно: азотъ, водородъ, водяной паръ, окись углерода и углекислота. Вслѣдствiе ея сильнодробящаго дѣйствiя она въ этомъ видѣ совершенно непригодна, какъ метательное средство для огнестрѣльнаго оружiя. При смачиванiи гремучей ваты ацетономъ или уксуснымъ эфиромъ она превращается въ просвѣчивающуюся аморфную массу, которая въ раздробленномъ видѣ взрываетъ медленнѣе, чѣмъ гремучая вата, и поэтому употребляется для стрѣльбы. Въ этомъ видѣ гремучая вата образуетъ такъ называемый бездымный порохъ.

Тринитропроизводныя целлюлозы примѣняются для фабрикацiи искусственнаго шелка по способу де-Шардонне. Съ этой цѣлью растворъ этого нитропроизводнаго въ смѣси спирта съ эфиромъ подъ давленiемъ 40—50 атм. выдавливаютъ черезъ тонкiя отверстiя и такимъ образомъ получаютъ его въ видѣ нитей. Отъ 10 до 20 такихъ нитей, скрученныхъ вмѣстѣ, образуютъ употребляемыя для ткани нити. Обработкой сѣрнистымъ кальцiемъ (получаемаго изъ содовыхъ остатковъ леблановскаго процесса) группы NO_2 удаляются изъ нитропроизводнаго; остается чистая целлюлоза, блестящая, какъ шелкъ.

Амидопроизводныя альдегидовъ и кетоновъ.

242. Изъ этого класса соединенiй извѣстно только нѣсколько представителей. Амидоуксусный альдегидъ $CH_2 \cdot NH_2 \cdot C{}^{H}_{O}$ можетъ быть полученъ изъ амидоацеталя $CH_2NH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, который со своей стороны получается изъ монохлорацеталя $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Онъ очень неустойчивъ. Мускаринъ представляетъ вѣроятно собою триметиламмонiйное основанiе

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH \\ \cdot C{}^{H}_{O} + H_2O. \end{array}$$

Это соединенiе находится въ нѣкоторыхъ растенiяхъ (напр., Agaricus muscarius), кристаллично и обладаетъ очень ядовитыми свойствами.

Панцырь ракообразныхъ, кромѣ неорганическихъ веществъ, состоитъ главнымъ образомъ изъ хитина, который лучше всего добывать изъ панцыря и клешней омаровъ. При кипяченiи хитина съ концентрированной соляной кислотой, онъ переходитъ почти цѣликомъ въ солянокислый глюкозаминъ $C_6H_{13}O_5N \cdot HCl$, который прекрасно кристаллизуется. Это тѣло содержитъ одну группу NH_2, такъ какъ при обработкѣ его азотистой кислотой выдѣляется азотъ, какъ при первичныхъ аминахъ, и образуется соединенiе $C_6H_{12}O_6$ (хитоза), которая имѣетъ свойства альдозъ, напр.,

окисляется бромной водой въ одноосновную кислоту (хитоновую), которая при дальнѣйшемъ окисленіи азотной кислотой даетъ двуосновную кислоту (изосахарную). Зависимость глюкозамина и глюкозы видна изъ того, что онъ можетъ быть превращенъ фенилгидразиномъ въ глюкозазонъ.

Если солянокислый глюкозаминъ обработать бромомъ, то образуется *d*-глюкозаминоваякислота: $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$;она получена Е. Фишеромъ синтетическимъ путемъ. При дѣйствіи амміака и синильной кислоты на *d*-арабинозу образуется соединеніе: $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot$ $\cdot CHNH_2 \cdot CN$ (**199**, 3), которое при помощи концентрированной соляной кислоты превращается въ $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$. Это соединеніе тождественно съ глюкозаминовой кислотой. Если его возстановить по п. **220**, 5, то получается самъ глюкозаминъ, совершенно тождественный съ естественнымъ продуктомъ.

Альдегидо- и кетонокислоты.

Гліоксилевая кислота $CO_2H \cdot CHO + H_2O$.

243. Гліоксилевая кислота представляетъ собой первый членъ въ ряду альдегидокислотъ. Она находится въ незрѣлыхъ плодахъ и можетъ быть получена синтетически изъ дибромуксусной кислоты $CHBr_2 \cdot CO_2H$ нагрѣваніемъ ея съ водой. Она получается также при окисленіи спирта азотной кислотой по способу, указанному въ п. **212** для полученія гліоксаля или электрическимъ возстановленіемъ щавелевой кислоты.

Гліоксилевая кислота не можетъ быть безъ разложенія отдѣлена отъ частицы воды, которую она содержитъ по вышеприведенной формулѣ: но это удается сдѣлать съ ея солями. На этомъ основаніи принимаютъ, что вода въ гліоксилевой кислотѣ присоединена химически, какъ въ хлоралѣ: $CH(OH)_2 \cdot CO_2H$. Въ обоихъ тѣлахъ альдегидная группа $-C{}^{H}_{O}$ находится подъ дѣйствіемъ сильной отрицательной группы атомовъ $-CCl_3$ и $-CO_2H$. Кромѣ того гліоксилевая кислота имѣетъ всѣ свойства альдегидовъ: она возстановляетъ амміачный растворъ серебра, присоединяетъ кислый сѣрнистокислый натрій, даетъ оксимъ и т. д. Кипяченіемъ съ ѣдкимъ кали она превращается въ гликолевую и щавелевую кислоты; образованіе этихъ кислотъ можетъ быть объяснено только допущеніемъ, что происходитъ присоединеніе одной молекулы воды къ двумъ молекуламъ гліоксилевой кислоты такимъ образомъ, что одна молекула кислоты присоединяетъ оба атома водорода, а другая—атомъ кислорода:

$$CO_2H \cdot CHO + H_2O + OHC \cdot CO_2H = CO_2H \cdot CH_2OH + HO_2C \cdot CO_2H.$$

Пировиноградная кислота $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$.

244. Эта кислота представляетъ собой первый членъ въ ряду кето-

нокислотъ; свое названіе она получила потому, что можетъ быть получена перегонкой винной $CO_2H\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO_2H$ и виноградной кислотъ.

Вѣроятно при этомъ вслѣдствіе отщепленія CO_2 получается сначала глицериновая кислота, которая затѣмъ, отщепляя воду, переходитъ въ пировиноградную кислоту:

$$\underset{\text{глицериновая кислота}}{CO_2H\cdot CHOH\cdot CH_2OH} - H_2O = CO_2H\cdot C(OH){:}CH_2, \text{ перегруппир. въ } \underset{\text{пировиноградная кислота}}{CO_2H\cdot CO\cdot CH_3}.$$

Это допущеніе подкрѣпляется тѣмъ обстоятельствомъ, что и глицериновая кислота при нагрѣваніи съ $KHSO_4$ даетъ пировиноградную кислоту. Синтетически послѣдняя получается дѣйствіемъ хлористаго ацетила на ціанистый калій и обмыливаніемъ получаемаго нитрила:

$$CH_3COCl \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CN \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CO_2H.$$

Этотъ способъ полученія является общимъ для α-кетонокислотъ.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой до 150° пировиноградная кислота расщепляется на углекислоту и уксусный альдегидъ:

$$CH_3CO\cdot \boxed{CO_2}H = CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O} + CO_2.$$

Пировиноградная кислота представляетъ собою жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,27 при 20°, точкою плавленія +9° и точкой кипѣнія 165°; въ водѣ она растворима во всѣхъ отношеніяхъ и напоминаетъ по запаху уксусную кислоту. Пировиноградная кислота значительно сильнѣе пропіоновой: для послѣдней $K = 0{,}00134$, для пировиноградной же $K = 0{,}56$; это должно приписать тому обстоятельству, что здѣсь карбонильная группа лежитъ непосредственно рядомъ съ карбоксиломъ.

Она обладаетъ всѣми свойствами кетона, образуетъ оксимъ, гидразонъ, присоединяетъ синильную кислоту и т. д.

При электролизѣ очень концентрированнаго раствора каліевой соли пировиноградной кислоты, получается уксусная кислота и діацетилъ. Первая образуется при дѣйствіи кислотнаго аніона на іонъ гидроксила:

$$CH_3\cdot CO\cdot COO' + OH' = CH_3COOH + CO_2;$$

послѣдній, вслѣдствіе соединенія двухъ кислотныхъ аніоновъ съ отщепленіемъ CO_2:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot COO' \\ CH_3\cdot CO\cdot COO' \end{matrix} = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 + 2CO_2.$$

Аналогично протекаетъ электролизъ каліевыхъ солей другихъ кетонокислотъ.

Ацетилуксусная кислота, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Она является простѣйшей β-кетонокислотой и содержится въ мочѣ больныхъ сахарной болѣзнью. Выдѣленіе кислоты съ мочою называется въ медицинѣ діацетуріей. Ея этиловый эфиръ, ацетоуксусный эфиръ, приготовляютъ по упомянутому въ п. **213** конденсаціонному способу дѣйствіемъ натрія на уксусный эфиръ, который въ этомъ случаѣ долженъ также содержать спиртъ:

$$CH_3 \cdot C \langle {}^{O}_{OC_2H_5} \rightarrow CH_3 \cdot C \langle {}^{ONa}_{\boxed{OC_2H_5 \atop OC_2H_5} + \boxed{H \atop H}} \overset{H}{C} \cdot CO_2C_2H_5$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot C \langle {}^{ONa}_{CH \cdot CO_2C_2H_5} \quad \text{или} \quad CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2C_2H_5.$$

Обработкой этого натріеваго соединенія разбавленными кислотами получаютъ ацетоуксусный эфиръ: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Справедливость этого объясненія конденсаціоннаго метода въ данномъ случаѣ подтверждается тѣмъ, что тщательно очищенный отъ спирта уксусный эфиръ не превращается натріемъ въ ацетоуксусный эфиръ.

Ацетоуксусный эфиръ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, съ точкою кипѣнія 181^0 и удѣльнымъ вѣсомъ 1,030 при 15^0; онъ мало растворимъ въ водѣ и можетъ расщепляться двоякимъ путемъ. Эти расщепленія, смотря по роду получаемыхъ продуктовъ, называются кетоннымъ или кислотнымъ расщепленіями.

Первое происходитъ при нагрѣваніи ацетоуксусонаго эфира съ разбавленными кислотами, при чемъ получаются ацетонъ, углекислота и спиртъ:

$$\frac{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot}{+H} \left| CO_2 \right| \frac{C_2H_5}{OH} = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Кислотное расщепленіе происходитъ при нагрѣваніи съ крѣпкими растворами щелочей:

$$\frac{CH_3 \cdot CO \cdot}{+OH} \left| \frac{CH_2 \cdot CO_2}{H \;+\; H} \right| \frac{C_2H_5}{OH} = CH_3 \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH + C_2H_5 \cdot OH.$$

Эта способность къ двоякому расщепленію и возможность введенія различныхъ группъ при помощи натріевыхъ соединеній въ молекулу ацетоуксуснаго эфира дѣлаютъ его очень удобнымъ вспомогательнымъ средствомъ для синтетическихъ цѣлей. Если натрій замѣстить группою R, то получится соединеніе

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO_2C_2H_5,$$

а изъ него при кетонномъ расщепленіи получается кетонъ $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2R$; слѣдовательно, этотъ процессъ является общимъ способомъ приготовленія метилкетоновъ (**110**).

Если съ другой стороны примѣнить кислотное расщепленіе, то рядомъ съ уксусной кислотой получается кислота $RH_2C \cdot CO_2H$, чѣмъ, слѣдовательно, дается общій способъ для построенія одноосновныхъ кислотъ.

Въ соединеніи $CH_3 \cdot CO \cdot C\overset{*}{H}R \cdot CO_2C_2H_5$ водородный атомъ $\overset{*}{H}$ можетъ быть снова замѣщенъ натріемъ, а послѣдній можетъ обмѣниваться на большинство радикаловъ и такимъ образомъ получаются соединенія:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CRR' \cdot CO_2C_2H_5.$$

Примѣненіемъ кетоноваго или кислотнаго расщепленія теперь получаются тѣла:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHRR' \text{ или } CHRR'\cdot CO_2H.$$

Вслѣдствіе этой способности ацетоуксуснаго эфира количество тѣлъ, которыя могутъ быть изъ него получены, очень велико. Практическое веденіе этихъ синтезовъ совершенно одинаково съ веденіемъ синтезовъ съ эфирами малоновой кислоты (**166**).

Примѣры.

1) Содержащійся въ садовой рутѣ (*Ruta graveolens*) метилнонилкетонъ получается дѣйствіемъ нормальнаго іодистаго октила на натріевое соединеніе ацетоуксуснаго эфира:

$$\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CH}\boxed{Na + J}C_8H_{17} \rightarrow \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot C_8H_{17}};$$

Кетонное расщепленіе $\rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_8H_{17}$.

При кислотномъ расщепленіи *n*-октилацетоуксуснаго эфира получаютъ каприновую кислоту $C_{10}H_{20}O_2$, въ которой цѣпь углеродныхъ атомовъ должна быть поэтому нормальной (**144**).

2) Гептиловая кислота, получаемая изъ *d*-фруктозы при помощи синтеза съ синильной кислотой и т. д. (**222**,2), можетъ быть построена синтетически введеніемъ *n*-бутила и метила въ ацетоуксусный эфиръ и представляетъ собою поэтому метилъ-*n*-бутилуксусную кислоту:

$$\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3CO\cdot CHNa} \rightarrow \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CHCH_3} \rightarrow$$

Метилацетоуксусный эфиръ

$$\rightarrow \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CNaCH_3} \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot C\begin{cases}CH_3\\ C_4H_9\\ CO_2C_2H_5\end{cases};$$

Метилбутилацетоуксусный эфиръ

Кислотное расщепленіе дало: $\underset{\displaystyle CO_2H}{CH_3\cdot CH\cdot C_4H_9}$.

3) γ-кетонокислоты получаются конденсаціей α-галоидныхъ жирныхъ кислотъ съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и послѣдующимъ кислотнымъ расщепленіемъ:

$$\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CH}\boxed{Na\quad X}\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle R}{CH}} \rightarrow \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3\cdot CO\cdot CH}-\overset{\displaystyle R}{CH}\cdot CO_2C_2H_5;$$

Кетонное расщепленіе даетъ: $CH_3\cdot CO\cdot \underset{\gamma}{C}H_2\cdot \underset{\beta}{C}HR\cdot \underset{\alpha}{C}O_2H$.

4) Если на натріевое производное ацетоуксуснаго эфира дѣйствовать іодомъ то натрій выпадаетъ и оба остатка соединяются:

$$\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3COCH\cdot}\boxed{Na + J_2 + Na}\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{HC\cdot CO\cdot CH_3} =$$

$$= \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH_3CO\cdot CH}-\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH\cdot COCH_3} + 2NaJ.$$

Получается эфиръ діацетилянтарной кислоты, который при кипяченіи съ 20%-нымъ растворомъ поташа легко отщепляетъ углекислоту и спиртъ и переходитъ въ ацетонилацетонъ (**213**):

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH - CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | H \quad | H \\ \boxed{C_2H_5\,O_2C} \quad \boxed{CO_2\,C_2H_5} \\ \quad\quad OH \quad\quad\quad OH \end{array} \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Ацетонилацетонъ

Изъ этого синтеза слѣдуетъ его строеніе, какъ 1·4-дикетона.

Левулиновая кислота $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

246. Эта кислота представляетъ собою простѣйшую γ-кетонокислоту; она можетъ быть получена изъ ацетоуксуснаго эфира и монохлоруксусной кислоты при помощи только что описаннаго синтеза. Въ вышеприведенныхъ формулахъ тогда $R = H$. Въ п. **222**,6 мы уже видѣли, что она образуется при кипяченіи гексозъ съ концентрированной соляной кислотой. Это тоже является однимъ изъ способовъ ея полученія.

Левулиновая кислота кристаллична, она плавится при 33,5° и кипитъ при 250°, при чемъ немного разлагается; можетъ образовывать оксимъ и гидразонъ и присоединяетъ синильную кислоту; короче говоря, она даетъ всѣ реакціи кетоновъ.

Мезоксалевая кислота $C_3H_2O_5 + H_2O$

247. Она представляетъ собою примѣръ двуосновной кетонокислоты. Ея строеніе дается образованіемъ ея изъ эфира диброммалоновой кислоты $Br_2C\cdot(CO_2C_2H_5)_2$ при кипяченіи съ баритовой водой:

$$(C_2H_5O_2C)_2C\boxed{Br_2 + Ba}(OH)_2 = (C_2H_5O_2C)_2C(OH)_2 + BaBr_2.$$

Мезоксалевая кислота, важный продуктъ расщепленія мочевой кислоты, такъ же какъ и гліоксилевая кислота (**243**), не можетъ быть получена въ безводномъ состояніи, т. е. безъ молекулы воды, показанной въ формулѣ. Однако извѣстенъ одинъ сложный эфиръ безводной кислоты, который крайне легко присоединяетъ воду. Поэтому свободной кислотѣ нужно приписать строеніе: $(CO_2H)_2C(OH)_2$; однако она имѣетъ большое количество свойствъ кетоновъ, точно такъ же, какъ хлораль и гліоксилевая кислота проявляютъ большинство свойствъ альдегидовъ. При кипяченіи съ водой мезоксалевая кислота отщепляетъ углекислоту и переходитъ въ гліоксилевую:

$$\boxed{CO_2}H\cdot C(OH)_2\cdot COOH.$$

Такъ какъ здѣсь углеродный атомъ связанъ съ четырьмя отрицательными группами, то легкое отщепленіе CO_2 не представляетъ ничего страннаго. Оно происходитъ здѣсь значительно легче, чѣмъ у малоновой

кислоты, которая отщепляетъ CO_2 только при нагрѣваніи выше ея точки плавленія (до 140—150°).

Тавтомерія.

248. У ацетоуксуснаго эфира и вообще у соединеній, которыя содержатъ группу атомовъ—CO—CH_2—CO (1·3-дикетоны и т. д.), встрѣчается особый родъ изомеріи, получившій названіе тавтомеріи. Производныя этого рода то проявляютъ такія свойства, какъ будто бы въ нихъ дѣйствительно содержится эта группа, то такія, какъ будто бы въ нихъ заключена группа —C(OH) = CH—CO—. Пояснимъ это нѣсколькими примѣрами.

Если ввести въ ацетоуксусный эфиръ предѣльную углеводородную группу по способу, данному въ п. **245**, то безъ сомнѣнія она присоединится къ углероду. Метилацетоуксусный эфиръ очевидно имѣетъ строеніе: $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, такъ какъ при кетонномъ расщепленіи получается метилэтилкетонъ, а при кислотномъ метилуксусная = пропіоновая кислота. Образованіе метилацетоуксусной кислоты всего легче было-бы объяснить на основаніи этой структурной формулы тѣмъ, что получаемое вначалѣ натріевое соединеніе представляетъ собою соединеніе ацетоуксуснаго эфира $CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5$ и въ немъ, вслѣдствіе дѣйствія JCH_3, происходитъ замѣщеніе атома Na метильной группой. Получаются C-дериваты этого эфира. Однако получается другой результатъ реакціи между натрійацетоуксуснымъ эфиромъ и эфиромъ хлороугольной кислоты $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ (**259**). При этомъ получается два соединенія - одно, образующееся въ меньшемъ количествѣ, получается по вышеприведенному замѣщенію:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CHNa—CO_2C_2H_5 \\ + \quad Cl \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix},$$

такъ какъ оно тождественно съ продуктомъ дѣйствія хлористаго ацетила на натріймалоновый эфиръ:

$$CH_3 \cdot COCl + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow CH_3CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

Строеніе его видно по тому, что оно растворимо въ ѣдкихъ щелочахъ, т. е. содержитъ одинъ водородный атомъ, способный замѣщаться металломъ.

Главнымъ продуктомъ является при этомъ все же изомерное нерастворимое въ щелочахъ вещество, которое, слѣдовательно, не содержитъ группы CH, связанной съ двумя группами $CO_2 \cdot C_2H_5$. Вслѣдствіе этого ему даютъ структурную формулу:

$$CH_3 \cdot \underset{\diagdown OCO_2C_2H_5}{C} = CH \cdot CO_2C_2H_5.$$

Полученіе такого соединенія легче всего объяснить, принимая для ацетоуксуснаго эфира и его натріеваго производнаго строеніе: $CH_3 \cdot C(ONa) =$

$= CH \cdot CO_2C_2H_5$; это послѣднее при замѣщеніи натрія группой $—CO_2C_2H_5$ даетъ тѣло вышеприведеннаго строенія.

Совершенно аналогично протекаетъ реакція между хлороугольнымъ эфиромъ и натрійацетилацетономъ. Небольшая часть реакціи идетъ по уравненію:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot CH_3 \\ + Cl \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + NaCl,$$

такъ какъ образующееся соединеніе растворимо въ ѣдкихъ щелочахъ (CH, связанное съ тремя отрицательными остатками) и при нагрѣваніи съ 1 мол. KOH происходитъ полное расщепленіе на ацетоуксусный эфиръ и каліевую соль уксусной кислоты:

$$\begin{matrix} + H \; OK \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot \; CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \underset{\text{Ацетоуксусный эфиръ}}{CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5} + \underset{\text{уксуснокислый калій}}{CH_3CO_2K}.$$

Но, судя по главному продукту реакціи, она протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C = CH \cdot COCH_3 \\ | \\ ONa + Cl \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot C = CH \cdot COCH_3 \\ | \\ O \cdot CO_2C_2H_5 + NaCl, \end{matrix}$$

такъ какъ получаемый продуктъ нерастворимъ въ разведенныхъ ѣдкихъ щелочахъ; послѣднія однако легко расщепляютъ его (уже при обыкновенной температурѣ) на ацетилацетонъ, спиртъ и углекислоту:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C = CH \cdot COCH_3 \\ | \\ O \;\; \overline{CO_2C_2H_5} \\ + H \;\; \overline{OH} \end{matrix} = \begin{matrix} \underset{\text{ацетилацетонъ}}{CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COCH_3}. \\ + CO_2 + C_2H_5OH \end{matrix}$$

Поэтому невѣроятно, чтобы группа $—CO_2C_2H_5$ была связана съ углеродомъ. Дѣйствуя на ацетоуксусный эфиръ хлорангидридами кислотъ, можемъ всегда вести операцію такъ, что получимъ или такое соединеніе, въ которомъ кислая группа присоединена къ молекулѣ посредствомъ углерода (C-дериватъ), или же такое, гдѣ она присоединена при помощи кислорода (O-дериватъ). При обычномъ веденіи операціи, получая сначала натрійацетоуксусный эфиръ и дѣйствуя на него хлорангидридомъ кислоты, получаютъ производныя перваго рода (C-дериваты). Если же смѣшать ацетоуксусный эфиръ съ пиридиномъ (**396**) и приливать туда медленно хлорангидридъ кислоты, то получается исключительно производное второго рода (O-дериватъ):

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \cdot C = CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ O \cdot COCH_3 \end{matrix}$$

C-дериватъ (растворимъ въ щелоч.) O-дериватъ (нерастворимъ въ щелоч.)

Прежде были склонны приписывать соединеніямъ, обнаруживающимъ явленія тавтомеріи, одну изъ обѣихъ формулъ, и реакціи, не соотвѣтствующія этой формулѣ, объясняли предшествующей перегруппировкой; въ настоящее время однако держатся мнѣнія, что вещества этого рода состоятъ въ жидкомъ и растворенномъ состояніи изъ смѣси соединеній кетона и эноля, при чемъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ равновѣсіе можетъ устанавливаться съ весьма значительнымъ преобладаніемъ одного изъ этихъ родовъ соединеній. Количество каждой изъ этихъ формъ зависитъ въ каждомъ данномъ случаѣ отъ различныхъ причинъ. Наблюдаемыя явленія довольно удовлетворительно объясняются при такомъ допущеніи.

Значеніе названія „эноль" объясняется слѣдующимъ образомъ:

Этиленъ называется также этеномъ; соотвѣтственно этому всѣ соединенія съ одной двойной связью обозначаются окончаніемъ—*енъ*. Окончаніе—*оль* показываетъ присутствіе гидроксила со спиртовой функціей. Соединеніе $H_2C = CHOH$ (составъ котораго впрочемъ сомнителенъ) называется поэтому этенолемъ, откуда посредствомъ сокращенія получается названіе эноль для всѣхъ соединеній, которыя, подобно этенолю, содержатъ группу: $>C = COH-$.

249. Разсмотримъ сначала то важное явленіе, что тавтомеры то реагируютъ, какъ только соединенія кетоннаго характера, то какъ только соединенія эноля. Допустимъ, что мы имѣемъ смѣсь двухъ изомеровъ, которые могутъ взаимно превращаться другъ въ друга, и что между обоими быстро наступаетъ состояніе равновѣсія. Если бы попытались выдѣлить изъ такой смѣси одну составную часть при помощи химическаго пріема, то вслѣдствіе нарушенія состоянія равновѣсія, другая составная часть стала бы превращаться въ первую, т. е. смѣсь стала бы реагировать такъ, какъ если бы она цѣликомъ состояла изъ перваго соединенія. Если же примѣнимъ такой химическій реагентъ, который дѣйствуетъ только на вторую составную часть, то вся смѣсь будетъ реагировать такъ, какъ будто бы она вся состоитъ изъ этого послѣдняго соединенія.

Раздѣленіе химическимъ путемъ все же возможно: 1) если нарушенное равновѣсіе возстановляется только очень медленно; 2) при помощи реакціи, которая для обѣихъ формъ протекаетъ съ одинаковой приблизительно быстротой и ведетъ къ образованію различныхъ продуктовъ.

Въ извѣстной степени вышеприведенные синтезы съ эфиромъ хлороугольной кислоты соотвѣтствуютъ этому предположенію. Конечно, мы не можемъ быть убѣждены въ томъ, что отношеніе количествъ, въ которомъ образуются оба изомера, соотвѣтствуетъ тому отношенію, въ которомъ находятся между собою обѣ тавтомерныя формы въ примѣненномъ ацетоуксусномъ эфирѣ, такъ какъ мы не знаемъ, насколько реакція соотвѣтствуетъ сдѣланному выше допущенію.

Изъ обоихъ изомеровъ—соотвѣтственно многократнымъ опытамъ—энольная форма даетъ съ $FeCl_3$ сильное окрашиваніе, а кетонная форма —нѣтъ. Это обстоятельство даетъ намъ въ руки удобный способъ рас-

показывать тавтомерныя формы и прослѣдить переходъ обѣихъ формъ другъ въ друга. Вислиценусъ, напр., пользовался этимъ обстоятельствомъ при изслѣдованіи муравьинофенилуксуснаго эфира.

Это вещество получается конденсаціей эфира фенилуксусной кислоты съ эфиромъ муравьиной кислоты:

$$HC\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + H_2C\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} \rightarrow HC(OH)=C\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5.\end{cases}$$

Этиловый эфиръ муравьиной кислоты + алкоголятъ натрія. — Эфиръ фенилуксусной кислоты. — Муравьинофенилуксусный эфиръ, энольная форма.

Кетонная форма (или здѣсь будетъ правильнѣе „альдольная" форма) этого вещества имѣетъ строеніе:

$$\underset{O}{HC}—CH\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Энольное соединеніе твердо и плавится приблизительно между 60—70°, при чемъ наблюдается переходъ въ альдольную форму; послѣдняя напротивъ представляетъ собою жидкость. Первая даетъ въ разведенныхъ спиртовыхъ растворахъ съ хлорнымъ желѣзомъ интенсивное фіолетово-голубое окрашиваніе, а вторая такого окрашиванія не даетъ. Однако, если приготовить одинаково крѣпкіе растворы энольной и кетонной формъ и прибавить равныя количества хлорнаго желѣза, то растворы черезъ нѣсколько дней будутъ имѣть одинаковую окраску. Окраска энольной формы дѣлается нѣсколько свѣтлѣе, а альдольный растворъ окрашивается. Отсюда видно, что въ обоихъ растворахъ по истеченіи этого времени содержатся такъ же кетонная, какъ и альдольная формы. Такъ какъ, кромѣ того, окраска обоихъ растворовъ становится одинаковой, то очевидно оба раствора содержатъ одинаковыя количества той и другой формъ, тогда какъ вначалѣ каждый изъ обоихъ растворовъ содержалъ только одно соединеніе. Слѣдовательно, между обоими, направленными въ противоположныя стороны превращеніями наступило состояніе равновѣсія.

Такія обоюдныя превращенія изомера можно объяснить еще другимъ способомъ. Мы можемъ упомянуть здѣсь только вкратцѣ о двухъ такихъ способахъ. Брюль показалъ, что свѣторазсѣяніе и способность преломленія свѣтовыхъ лучей (рефракція) у соединеній съ двойной связью гораздо болѣе, чѣмъ у ихъ изомеровъ, не имѣющихъ двойной связи. Такъ какъ при энолизириваніи кетонной формы получается двойная связь, то Брюль опредѣленіемъ лучепреломленія могъ показать, что энольное соединеніе переходитъ въ спиртовомъ растворѣ въ кетонную форму и наоборотъ.

Перкинъ въ электромагнитномъ вращеніи плоскости поляризаціи также нашелъ средство изучать такія превращенія. Если прямолинейно поляризованный лучъ пропустить черезъ слой оптически недѣятельной жидкости, то, если вокругъ жидкости идетъ проводникъ, по которому пропущенъ электрическій токъ,—плоскость поляризаціи поворачивается. Если силу тока, толщину слоя жидкости и температуру брать постоянными, то вращеніе плоскости поляризаціи будетъ различно для различныхъ испытуемыхъ жидкостей. Перкинъ нашелъ, что вещества съ двойной связью въ молекулѣ испытываютъ большее магнитическое вращеніе, чѣмъ изомерныя вещества безъ двойной связи.

Эти изслѣдованія позволяютъ получить нѣкоторое представленіе о тѣхъ условіяхъ, которыя оказываютъ вліяніе на кетизированіе эноля или энолизированіе кетона. Очень большое вліяніе оказываетъ температура. Клайзенъ показалъ, напр., что ацетилдибензоилметанъ $CH_3CO \cdot CH(COC_6H_5)_2$ (бензоилъ C_6H_5CO, см. п. **306**) при обыкновенной температурѣ имѣетъ кетонную форму. Именно, водный растворъ не окрашивается $FeCl_3$ и вещество не растворяется въ 1%-номъ растворѣ соды; если же его нагрѣть до 110^0 и затѣмъ быстро охладить (такъ, чтобы не произошло обратнаго превращенія), то вещество превращается въ энольную форму, такъ какъ оно даетъ реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ и легко растворяется въ такомъ содовомъ растворѣ.

Затѣмъ большое вліяніе оказываетъ растворитель. Эноль, который остается неизмѣннымъ въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ въ хлороформѣ, въ спиртовомъ растворѣ уже въ теченіе нѣсколькихъ дней переходитъ въ кетонную форму.

Производныя пирона.

250. Названіемъ производныхъ пирона обозначаютъ небольшое число соединеній, которыя содержатъ группировку атомовъ:

```
        CO
       /  \
     HC    CH
     ||    ||
     HC    CH
       \  /
        O
```

Нѣкоторыя изъ нихъ встрѣчаются въ природѣ. Можно назвать слѣдующія:

Хелидоновая кислота $C_7H_4O_6$, найденная въ чистотѣлѣ (*Chelidonium maius*) образуетъ наряду съ безцвѣтными солями $C_7H_2O_6M_2$ также и желтыя соли состава $C_7H_2O_7M_4$. Послѣднія производятся отъ ксанто-

хелидоновой кислоты $C_7H_6O_7$, которая получила отсюда свое названіе, но въ свободномъ состояніи легко теряетъ одну молекулу H_2O и превращается въ хелидоновую кислоту. Сама хелидоновая кислота кипящимъ растворомъ щелочей почти цѣликомъ расщепляется на двѣ молекулы щавелевой кислоты и одну молекулу ацетона:

$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = 2C_2H_2O_4 + C_3H_6O.$$

Эта реакція предполагаетъ слѣдующую структурную формулу:

```
                 CO
                /  \
              HC    CH
I.            ||    ||         ,
        HOOC·C      C·COOH
               \   /
                 O
```

Хелидоновая кислота

вслѣдствіе чего она называется также пирондикарбоновой кислотой. Ксантохелидоновая кислота получаетъ тогда формулу:

```
           CH=C—COOH
          /    \
                OH
II.     CO                ,
                OH
          \    /
           CH=C—COOH
```

въ которой атомы водорода въ гидроксильныхъ остаткахъ также способны замѣщаться металлами. Ея тавтомерной формой будетъ:

```
      /CH2—CO·COOH
    CO                  .
      \CH2—CO·COOH
```

Данное выше расщепленіе хелидоновой кислоты съ присоединеніемъ 3 мол. H_2O протекаетъ тогда такимъ образомъ:

```
                                                O
                                                C—COOH
    CH=C·COOH                 CH3                \
   /        \                /                    OH
 CO          O   +3H2O =   CO          +                     .
   \        /                \                    OH
    CH=C·COOH                 CH3                /
                                                C—COOH
                                                O
```

Эта структурная формула подтверждается синтезомъ, который состоитъ въ конденсаціи одной молекулы ацетона съ двумя молекулами щавелеваго эфира (**213, 245**) и сначала даетъ эфиръ ксантохелидоновой кислоты:

$$\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ CO \\ \diagdown CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH{=}C{-}COOC_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown OH \\ CO \qquad \diagup OH \\ \diagdown CH{=}C{-}COOC_2H_5 \\ \qquad + 2C_2H_5OH \end{array}.$$

Если этотъ эфиръ нагрѣть съ концентрированной соляной кислотой, то отщепляется 1 мол. H_2O и сейчасъ же происходитъ обмыливанiе группы $COOC_2H_5$. Такимъ образомъ получаютъ кислоту совершенно тождественную съ естественной хелидоновой кислотой.

Большого вниманiя заслуживаетъ полученное въ послѣднее время диметилпроизводное пирона

$$\begin{array}{c} I \\ CH_3CO \quad COCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} II \\ OH \; HO \\ | \qquad | \\ CH_3\cdot C \quad C\cdot CH_3 \\ \| \qquad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} III \\ CH{=}C\cdot CH_3 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ CO \qquad O \\ \diagdown \qquad \diagup \\ CH{=}C\cdot CH_3 \\ \text{Диметилпиронъ} \end{array}$$

Оно можетъ быть получено синтетическимъ путемъ изъ мѣдной соли ацетоуксуснаго эфира и фосгена $COCl_2$ (259):

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ | \\ HC{-} \\ \diagup \\ C_2H_5O_2C \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ Cu \\ Cl_2 \\ CO \end{array} \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ {-}CH \\ \diagdown \\ CO_2C_2H_5 \end{array} = CuCl_2 + \begin{array}{c} CH_3CO \quad COCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ HC \qquad CH \\ \diagup \diagdown \; \diagup \diagdown \\ C_2H_5O_2C \quad CO \quad CO_2C_2H_5 \end{array}.$$

При обработкѣ разбавленной сѣрной кислотой это соединенiе отщепляетъ обѣ группы $CO_2C_2H_5$; получаемое соединенiе I теряетъ само собой частицу воды и даетъ диметилпиронъ (III), при чемъ можно допустить, что оно сначала перегруппировывается въ свою тавтомерную форму II.

Это соединенiе замѣчательно особенно потому, что оно способно присоединять кислоты и при этомъ образуетъ соединенiя, которыя могутъ разсматриваться, какъ соли. „Соли“ эти получаются при раствореніи диметилпирона въ водныхъ растворахъ кислотъ соляной, щавелевой и т. д. и при послѣдующемъ испаренiи этихъ растворовъ; тогда онѣ выдѣляются въ видѣ кристалловъ.

Колли и Тикль, открывшiе эти соединенiя, принимаютъ поэтому, что кислородный атомъ, замыкающiй кольцо, является четырехвалентнымъ, и потому даютъ солянокислому диметилпирону структурную формулу:

```
            CH₃
            |
      CH=C
     /       \    H
   CO         O  
     \       / \
      CH=C    Cl
            |
            CH₃
```

Эти соли, вслѣдствіе ихъ аналогіи съ солями аммонія, называются **оксоніевыми солями**.

Что здѣсь дѣйствительно получаются соли, т. е. электролиты, можно доказать различнымъ образомъ. Водные растворы диметилпирона реагируютъ на лакмусъ нейтрально, и ихъ электропроводность очень мала. Оксоніевыя основанія слѣдовательно очень слабы и соли ихъ—поскольку онѣ заслуживаютъ это названіе—должны проявлять свойства солей слабыхъ основаній: главнымъ образомъ это зависитъ отъ сильнаго гидролитическаго расщепленія, которое онѣ претерпѣваютъ въ водныхъ растворахъ. Дѣйствительно, какъ показалъ Вальденъ, водный растворъ соли диметилпирона проявляетъ всѣ свойства сильно гидролизованнаго соединенія. Прежде всего онъ даетъ очень сильную кислую реакцію; но конечно въ растворѣ содержится одновременно и нерасщепленная оксоніевая соль.

Именно, если водный растворъ пикриновой кислоты, послѣ прибавленія къ нему диметилпирона взболтать съ бензоломъ, то бензолъ извлекаетъ меньшее количество пикриновой кислоты, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда въ растворѣ нѣтъ диметилпирона. Это явленіе зависитъ отъ образованія соли, такъ какъ оно уменьшаетъ количество свободной пикриновой кислоты (**24**).

Затѣмъ гидролизъ можетъ быть опредѣленъ по пониженію точки замерзанія. Если опредѣлить послѣднюю сначала для чистой соляной кислоты при различныхъ концентраціяхъ, затѣмъ для тѣхъ же самыхъ растворовъ съ примѣсями диметилпирона, то пониженіе точки замерзанія въ послѣднемъ случаѣ будетъ меньше суммы пониженій, производимыхъ соляной кислотой и диметилпирономъ въ ихъ чистыхъ растворахъ. Кромѣ того разница между вычисленными такимъ образомъ и наблюдаемыми величинами тѣмъ меньше, чѣмъ слабѣе растворы, какъ это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ: прибавленіе 3 куб. сант. нормальнаго раствора соляной кислоты къ 10 куб. сант. воды вызываетъ депрессію въ $0{,}846^0$, прибавленіе 0,1262 гр. диметилпирона къ этому раствору $0{,}936^0$ сравнительно съ чистой водой; то же самое количество диметилпирона, растворенное въ 13 куб. сант. воды, понижало точку замерзанія на $0{,}142^0$. Сумма депрессій достигала такимъ образомъ $0{,}846^0 + 0{,}142^0 = 0{,}988^0$; между

этой величиной и наблюденной депрессіей существуетъ слѣдовательно разница въ 0,052°. Однако если къ 10 куб. сант. воды прибавить только 1 куб. сант. соляной кислоты и снова 0,1262 гр. диметилпирона, то разность достигаетъ только 0,030°. Значитъ гидролитическое расщепленіе возрастаетъ въ той же мѣрѣ, что и разбавленіе раствора; очень сильно разведенный растворъ диметилпирона + HCl долженъ въ самомъ дѣлѣ относиться такъ, какъ будто бы между обоими веществами не происходитъ никакого соединенія, тогда какъ въ концентрированныхъ растворахъ происходитъ частичное соединеніе этихъ веществъ, благодаря чему пониженіе точки замерзанія становится меньше суммы пониженій, производимыхъ каждымъ веществомъ въ отдѣльности.

Изъ другихъ способовъ, при помощи которыхъ можетъ быть показано, что соли диметилпирона относятся, какъ соли слабыхъ основаній, нужно упомянуть еще о способѣ опредѣленія электропроводности его растворовъ.

Какъ уже упомянуто, растворъ свободнаго основанія является очень плохимъ проводникомъ. Поэтому если солянокислая соль растворена въ такомъ количествѣ воды, что практически получился полный гидролизъ, то электропроводность такого раствора должна почти совпадать съ электропроводностью солянокислаго раствора эквимолекулярной концентраціи. Если же растворъ разбавленъ не такъ сильно, то въ немъ должно наступить слѣдующее состояніе равновѣсія:

$$H^{\cdot} + Cl' + \underset{\text{диметил-пиронъ}}{C_7H_8O_2} \rightleftarrows \underset{\text{катіонъ диметил-пиронія}}{[C_7H_8O_2H]^{\cdot}} + Cl'.$$

Число свободныхъ іоновъ водорода тогда уже не такъ велико и такъ какъ они вслѣдствіе ихъ большей подвижности проводятъ электрическій токъ гораздо лучше другихъ катіоновъ, то электропроводность становится при этомъ меньше, чѣмъ при соляной кислотѣ эквимолекулярной концентраціи, и, конечно, тѣмъ меньше, чѣмъ больше равновѣсіе передвигается вправо, т. е. чѣмъ крѣпче становится растворъ. Это тоже наблюдалось въ дѣйствительности.

Образованіе солей оксонія не ограничивается диметилпирономъ. Байеръ и Виллигеръ показали, что всѣ классы органическихъ соединеній, содержащихъ кислородъ, какъ спирты, альдегиды, эфиры, простые и сложные, и т. д. способны образовывать солеобразныя соединенія со сложными кислотами, какъ желѣзистосинеродноводородная кислота, и здѣсь мы имѣемъ передъ собой соли оксонія. Попытки приготовить $(CH_3)_3OJ$, іодистый триметилоксоній не увѣнчались до сихъ поръ успѣхомъ. Продуктъ присоединенія іодметила къ диметилпирону такъ же, какъ двойная платиновая соль хлористаго диметилпиронметила, однако получе-

на: для этихъ тѣлъ допускаютъ строеніе аналогичное солямъ аммонія, съ которыми они и по внѣшности совершенно сходны.

Способность давать настоящія соли посредствомъ присоединенія кислотъ проявляется особенно сильно у предѣльныхъ соединеній элементовъ группы азота; однако эта способность проявляется, какъ это уже давно извѣстно, и у другихъ элементовъ, напр., сѣры (**67**).

Соединенія ціана.

Ціанъ C_2N_2.

251. Этотъ газъ можно получить нагрѣваніемъ ціанистой ртути $Hg(CN)_2$, которая при этомъ разлагается на ртуть и ціанъ. При этомъ, какъ побочный продуктъ, получается бурое аморфное полимерное видоизмѣненіе ціана парацiанъ, $(CN)_x$, которое при очень высокой температурѣ превращается въ ціанъ. Лучшій способъ полученія состоитъ въ томъ, что растворъ ціанистаго калія вливаютъ въ растворъ сѣрнокислой мѣди. Ціановая мѣдь, которая должна была бы получиться, сейчасъ же разлагается на ціанистую мѣдь и ціанъ:

$$4KCN + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + Cu_2(CN)_2 + (CN)_2,$$

реакція совершенно аналогичная дѣйствію іодноватокаліевой соли на растворъ сѣрнокислой мѣди, при чемъ получается іодистая мѣдь и свободный іодъ.

Ціанъ родственъ щавелевой кислотѣ. Такъ, онъ получается при нагрѣваніи щавелевокислаго аммонія съ водоотнимающими веществами (P_2O_5); наоборотъ ціанъ, растворенный въ соляной кислотѣ, присоединяя 4 мол. воды, переходитъ въ щавелевокислый аммоній (**165**). На основаніи этихъ реакцій ціанъ долженъ разсматриваться, какъ нитрилъ щавелевой кислоты, поэтому его строеніе $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$.

Онъ проявляетъ нѣкоторую аналогію съ галоидами, на что было уже указано при описаніи второго способа полученія его. Затѣмъ эта аналогія проявляется въ слѣдующихъ фактахъ: калій сгораетъ какъ въ струѣ хлора, такъ и въ атмосферѣ ціанистоводороднаго газа; при этомъ получается KCN. При пропусканіи ціана въ каліевый щелокъ получается ціанистый калій KCN и ціановокислый калій KCNO, которые образуются совершенно аналогично KCl и KClO при пропусканіи хлора въ растворъ ѣдкаго кали.

Ціанистое серебро представляетъ собою творожистую массу, нерастворимо въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ и растворяется въ амміакѣ такъ же, какъ и хлористое серебро.

Ціанъ представляетъ собою безцвѣтный газъ съ рѣзкимъ запахомъ; въ жидкомъ состояніи кипитъ при $-20{,}7^\circ$ и устойчивъ по отношенію къ высокой температурѣ. Онъ растворяется въ водѣ; водный растворъ по ис-

теченіи нѣкотораго времени выдѣляетъ бурые аморфные хлопья, такъ называемую *азульминовую кислоту*, и сгораетъ пламенемъ, окаймленнымъ пурпуровой каймой.

Синильная кислота (ціанистоводородная кислота) HCN.

252. Соли синильной кислоты получаются при нагрѣваніи до температуры краснаго каленія азота и углерода въ присутствіи сильныхъ основаній, напр. при накаливаніи смѣси углерода и углекислаго калія въ атмосферѣ азота. При нагрѣваніи содержащихъ азотъ органическихъ веществъ съ ѣдкими щелочами (или щелочными металлами) получаются ціанистыя соединенія (**4**). При пропусканіи амміака надъ раскаленными углями получается ціанистый аммоній. При пропусканіи электрическихъ искръ отъ индукціоннаго аппарата черезъ смѣсь ацетилена и азота получается синильная кислота; такъ какъ ацетиленъ можетъ быть полученъ изъ элементовъ (**133**), то въ этомъ способѣ мы имѣемъ средство получить синильную кислоту изъ элементовъ. Обыкновенно синильную кислоту получаютъ нагрѣваніемъ желтой кровяной соли (**253**) съ разбавленной сѣрной кислотой. Въ дестиллятѣ получаютъ водный растворъ синильной кислоты, изъ котораго фракціонной перегонкой получается безводная синильная кислота. Послѣдняя представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ запахомъ, напоминающимъ запахъ горькаго миндаля; точка кипѣнія ея лежитъ при 26°, а точка плавленія—14°.

Синильную кислоту можно сохранять въ чистомъ видѣ; водный растворъ ея постепенно разлагается съ образованіемъ бурой аморфной нерастворимой массы, а въ растворѣ между прочимъ оказывается муравьинокислый аммоній.

Синильная кислота, какъ и большинство ціанистыхъ соединеній, представляетъ собою очень опасный ядъ. Въ качествѣ противоядія примѣняется вдыханіе воздуха, въ которомъ содержатся пары хлора или перекиси водорода. Вѣроятно ядовитость здѣсь, какъ и ядовитость ртутныхъ соединеній („Неорг. Хим.“ п. **274**), находится въ связи съ диссоціаціей. Дѣйствіе отравленія производятъ іоны ціана, такъ какъ желтая кровяная соль, водные растворы которой не содержатъ іоновъ ціана, совершенно безвредна.

Синильная кислота должна разсматриваться, какъ нитрилъ муравьиной кислоты: $H \cdot COOH$ — $H \cdot CN$. Это допущеніе подтверждается слѣдующимъ образомъ: при перегонкѣ муравьинокислаго аммонія получается синильная кислота; наоборотъ, послѣдняя, какъ это было показано выше, присоединяетъ воду и переходитъ въ муравьинокислый аммоній. Затѣмъ формула: $H—C \equiv N$ подтверждается образованіемъ синильной кислоты изъ хлороформа $H—C \equiv Cl_3$ при нагрѣваніи послѣдняго со спиртовымъ растворомъ амміака и небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали. При возстановленіи ея получается метиламинъ:

$$H—C \equiv N + 4H = H_3C \cdot NH_2.$$

Синильная кислота представляетъ собою одну изъ слабѣйшихъ кислотъ; ея водные растворы обладаютъ чрезвычайно слабой электропроводностью.

Она содержится въ нѣкоторыхъ растеніяхъ въ большомъ количествѣ. Одно изъ такихъ растительныхъ веществъ, изъ котораго она можетъ быть получена, представляетъ собою амигдалинъ $C_{20}H_{27}O_{11}N$, который содержится въ видѣ глюкозида въ горькомъ миндалѣ и въ листьяхъ лавровишневаго дерева. При настаиваніи указанныхъ органовъ растеній съ водой, подъ дѣйствіемъ энзимы (**232**), которая содержится въ тѣхъ же частяхъ растеній и называется эмульсиномъ, происходитъ его разложеніе на бензальдегидъ, синильную кислоту и глюкозу:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O = \underset{\text{Бензальдегидъ}}{C_7H_6O} + HCN + 2C_6H_{12}O_6.$$

Если вмѣсто эмульсина примѣнять дрожжевой мальтазъ, то отщепляется только одна молекула глюкозы; получается соединеніе $C_{14}H_{17}O_6N$, которое получило названіе нитрилглюкозида миндальной кислоты.

Теоретически важнымъ фактомъ является то обстоятельство, что изъ этого глюкозида и глюкозы при дѣйствіи того же самаго мальтаза можно обратно получить амигдалинъ, поэтому энзимы должны разсматриваться, какъ катализаторы, которые ускоряютъ расщепленіе извѣстныхъ веществъ настолько, что оно можетъ быть измѣрено. Такъ какъ это расщепленіе должно разсматриваться, какъ процессъ обратимый (такъ какъ его калорическій эффектъ ничтоженъ), то нужно, чтобы катализаторъ ускорялъ также и обратный процессъ, т. е. синтезъ („Неорг. Хим." п. **234**). Тогда какъ до сихъ поръ тщетно пытались осуществить синтезъ біозъ изъ ихъ монозъ при помощи расщепляющихъ ихъ энзимъ—для амигдалина это теоретическое слѣдствіе подтверждено экспериментально.

Соли синильной кислоты.

253. Соли щелочныхъ, щелочноземельныхъ металловъ и ртути растворимы въ водѣ, другія же нерастворимы. Онѣ обладаютъ очень большой склонностью къ образованію сложныхъ солей, изъ которыхъ многія, въ особенности щелочныя, растворимы въ водѣ и прекрасно кристаллизуются. Сравн., напр., „Неорг. Хим." п. **308**, гдѣ можно найти данныя о полученіи нѣкоторыхъ изъ этихъ солей, напр. желтой кровяной соли. Группа CN обозначается иногда значкомъ Cy.

Ціанистый калій получается накаливаніемъ кровяной соли:

$$K_4FeCy_6 = 4KCy + Fe + 2C + N_2.$$

Въ водѣ онъ растворяется очень легко, трудно—въ крѣпкомъ спиртѣ и плавится безъ разложенія.

Однако водные растворы его неустойчивы; ціанистый калій—при обыкновенной температурѣ медленно, а при кипяченіи быстро—присоединяетъ двѣ частицы воды и, выдѣляя аммiакъ, переходитъ въ муравьинокислую соль калія:

$$KCN + 2H_2O = HCO_2K + NH_3.$$

Ціанистый калій разлагается также и углекислотой воздуха, причемъ получаются уклекислый калій и свободная синильная кислота; по-

этому ціанистый калій всегда пахнетъ синильной кислотой. Продажная соль въ большинствѣ случаевъ содержитъ немного углекислыхъ щелочей.

Водный растворъ ціанистаго калія даетъ сильно щелочную реакцію, что отчасти можетъ быть объяснено гидролитическимъ расщепленіемъ соли на синильную кислоту и ѣдкое кали. Справедливость этого допущенія видна, напр., изъ того факта, что растворомъ ціанистаго калія можно обмыливать сложные эфиры; при помощи этого обмыливанія можно опредѣлить также величину гидролитическаго расщепленія.

Желтая кровяная соль $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ кристаллизуется въ большихъ сѣрно-желтыхъ кристаллахъ. Три частицы ея кристаллизаціонной воды могутъ быть выдѣлены слабымъ нагрѣваніемъ, при чемъ образуется бѣлый порошокъ. Соль эта неядовита. Мы видѣли уже въ п. **252**, что желтая кровяная соль при нагрѣваніи со *слабой* сѣрной кислотой даетъ синильную кислоту. При нагрѣваніи же съ *концентрированной* сѣрной кислотой получается окись углерода; первоначально образующаяся синильная кислота подъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты, присоединяя двѣ молекулы воды, даетъ муравьиную кислоту и амміакъ; муравьиная кислота въ свою очередь разлагается концентрированной сѣрной кислотой на окись углерода и воду. Этотъ способъ часто примѣняется для полученія окиси углерода.

Ціановая кислота.

254. *Ціановая кислота* $HCNO$ получается нагрѣваніемъ полимернаго соединенія, ціануровой кислоты $C_3H_3O_3N_3$ (**257**), охлажденіемъ получаемыхъ паровъ изъ ціануровой кислоты охлаждающей смѣсью. Она устойчива ниже 0^0 и представляетъ собою безцвѣтную жидкость, которая при выниманіи изъ охладительной смѣси вспѣнивается съ легкимъ взрывомъ и превращается въ бѣлый аморфный полимеръ, съ величиною частицы $C_3H_3O_3N_3$, *ціамелидъ* (о предполагаемомъ строеніи его см. п. **257**). Водный растворъ ціановой кислоты при температурахъ выше 0^0 переходитъ въ углекислоту и амміакъ:

$$HCNO + H_2O = H_3N + CO_2.$$

Относительно условій образованія ціановой кислоты, ціануровой кислоты и ціамелида нужно замѣтить слѣдующее: ціамелидъ при обыкновенной температурѣ представляетъ собой устойчивую форму. Способность этого вещества получаться въ въ жидкомъ видѣ изъ паровъ ціануровой кислоты при температурахъ ниже 0^0 соотвѣтствуетъ свойствамъ паровъ фосфора конденсироваться при обыкновенной температурѣ не въ устойчивое красное видоизмѣненіе, а въ метастабильное желтое. Въ обоихъ случаяхъ малая скорость превращенія одной модификаціи въ другую при соотвѣтствующей температурѣ является причиной образованія неустойчивой модификаціи. Когда эта скорость возрастаетъ выше 0^0 для ціануровой кислоты, то получается устойчивый ціамелидъ. Этотъ процессъ вслѣдствіе собственнаго развитія тепла замѣтно ускоряется. Выше 150^0 ціамелидъ превращается въ ціановую кислоту. Эти вещества отдѣляются другъ отъ друга точкой превращенія, положеніе которой, вслѣдствіе крайне медленной реакціи, не можетъ быть точно опредѣлено.

Вслѣдствіе этого ціануровая кислота не можетъ быть также превращена въ ціамелидъ; ціануровая кислота, несмотря на ея неустойчивую форму при обыкновенной температурѣ, можетъ храниться неопредѣленно долгое время и въ этомъ отношеніи похожа на гремучій газъ („Неорг. Хим." п. **13**).

Строеніе ціановой кислоты неизвѣстно; извѣстны два ряда производныхъ, которыя производятъ отъ нормальной ціановой кислоты $C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \equiv N\end{smallmatrix}$ и отъ изоціановой кислоты $C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$.

Хлористый ціанъ $ClCN$ можетъ разсматриваться, какъ хлорангидридъ нормальной ціановой кислоты. Онъ представляетъ собою кипящую при $+14{,}5^0$ очень ядовитую жидкость. Это соединеніе можно получить обработкой синильной кислоты хлоромъ; оно легко полимеризуется въ хлорангидридъ ціануровой кислоты $C_3N_3Cl_3$. Въ присутствіи ѣдкаго кали получаются хлористый калій и ціановокислый калій:

$$CNCl + 2KOH = CNOK + KCl + H_2O.$$

Эфиры нормальной ціановой кислоты не получены въ чистомъ состояніи. Однако они вѣроятно получаются при дѣйствіи алкоголята натрія на хлористый ціанъ, такъ какъ изъ продуктовъ этой реакціи легко можно выдѣлить полимерное соединеніе, эфиръ ціануровой кислоты $(CNO \cdot C_2H_5)_3$ (**257**).

Напротивъ, эфиры изоціановой кислоты извѣстны. Они получаются дѣйствіемъ галоидопроизводныхъ жирнаго ряда на серебряную соль ціановой кислоты:

$$CO \cdot NAg + JC_2H_5 = CO \cdot NC_2H_5 + AgJ.$$

Эти эфиры представляютъ собой жидкости съ жгучимъ рѣзкимъ запахомъ, они также легко полимеризуются и всегда въ эфиры изоціановой кислоты $(CON \cdot C_2H_5)_3$.

Строеніе изоціановыхъ эфировъ видно по реакціи расщепленія, которое они претерпѣваютъ при дѣйствіи воды. При этомъ получаются углекислота и аминъ:

$$CO \cdot NCH_3 + H_2O = CO_2 + NH_2CH_3.$$

При помощи этой реакціи Вюрцу удалось въ первый разъ получить въ чистомъ видѣ первичные амины, т. е. свободными отъ вторичныхъ и третичныхъ аминовъ.

Изъ амидовъ кислотъ при дѣйствіи брома и ѣдкаго кали получаются первичные амины. Еще легче происходитъ это замѣщеніе при перегонкѣ амидовъ кислотъ съ хлорной известью и известковой водой. Гугеверфъ и Ванъ-Дорпъ показали, что ходъ этихъ реакцій можно представить слѣдующимъ образомъ: первый получающійся продуктъ представляетъ собою амидъ, бромированный у азота: $R \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot NHBr$, который можетъ быть выдѣленъ. Водородъ амида кислоты, который подъ дѣйствіемъ кислотнаго остатка замѣщается металломъ (**104**), замѣщается еще легче подъ вліяніемъ атома брома. Присутствующее ѣдкое

кали образуетъ поэтому соединеніе $R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OK\\ \diagdown\!\!\diagdown NBr\end{smallmatrix}$ (см. п. **307**), тѣло хотя и неустойчивое, но такое, которое можетъ быть выдѣлено.

Это каліевое бромопроизводное легко претерпѣваетъ слѣдующую интрамолекулярную перегруппировку (аналогичную Бекмановской):

$$\begin{matrix} R\cdot C\cdot OK \\ \| \\ BrN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Br\cdot C\cdot OK \\ \| \\ RN \end{matrix}.$$

Если этотъ продуктъ отщепляетъ бромистый калій, то образуется сложный эфиръ изоціановой кислоты $\begin{matrix} C\cdot O \\ \| \\ R\cdot N \end{matrix}$, который подъ вліяніемъ присутствующей воды расщепляется на CO_2 и первичный аминъ.

Тіоціановая кислота или роданистый водородъ HCNS.

255. Это тѣло во многихъ отношеніяхъ напоминаетъ по своимъ свойствамъ ціановую кислоту, но гораздо устойчивѣе по отношенію къ водѣ. Водный растворъ получается при обработкѣ роданистаго барія разведенной сѣрной кислотой. Безводная кислота, которая получается при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты на сильно охлажденный и смѣшанный съ P_2O_5 (для отнятія влаги) роданистый калій, представляетъ собою при 0^0 бѣлую кристаллическую массу, которая плавится при 5^0 и, будучи вынута изъ охлаждающей смѣси, сейчасъ же (**254**) очень быстро переходитъ въ полимеръ. При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой роданистоводородная кислота присоединяетъ частицу воды и при этомъ разлагается аналогично ціановой кислотѣ:

$$HCNS + H_2O = H_3N + COS;$$

вмѣсто CO_2 здѣсь получается COS, сѣроокись углерода.

Роданистый калій получается при кипяченіи раствора ціанистаго калія съ сѣрой. *Роданистое серебро*, AgCNS—получается изъ раствора роданистаго калія при дѣйствіи азотнокислаго серебра въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Оно не растворимо въ разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ.—*Роданистое желѣзо* имѣетъ густой кроваво-красный цвѣтъ; его образованіе служитъ чувствительной реакціей на соли окиси желѣза и примѣняется, какъ индикаторъ, при волюметрическомъ опредѣленіи серебра по Фольгарду, при которомъ серебро осаждается роданистымъ каліемъ.—*Роданистая ртуть* обладаетъ свойствомъ очень сильно увеличиваться въ объемѣ при нагрѣваніи (фараоновы змѣи).

Отъ тіоціановыхъ кислотъ, структура которыхъ такъ же мало извѣстна, какъ и ціановыхъ кислотъ, точно такимъ же путемъ производятъ два ряда эфировъ—эфировъ тіоціановой кислоты $C\begin{smallmatrix}\diagup S\cdot R\\ \equiv N\end{smallmatrix}$ и эфировъ изотіоціановой кислоты $C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup N\cdot R\\ \diagdown\!\!\diagdown S\end{smallmatrix}$.

Первые получаются при дѣйствіи іодопроизводныхъ углеводородовъ жирнаго ряда на родановыя соли:

$$CN\cdot S\boxed{K+J}C_2H_5 = CN\cdot SC_2H_5 + KJ.$$

Они представляютъ собой нерастворимыя въ водѣ жидкости, обладающія запахомъ лука. Какъ окисленіемъ, такъ и возстановленіемъ можно показать, что въ этихъ соединеніяхъ предѣльный углеродный радикалъ дѣйствительно связанъ съ сѣрой. При возстановленіи получаются меркаптанъ и синильная кислота (которая при дальнѣйшемъ возстановленіи даетъ метиламинъ):

$$CN\cdot S\cdot C_2H_5 + 2H = CNH + HS\cdot C_2H_5.$$

При окисленіи получаются предѣльныя сульфокислоты, напримѣръ $C_2H_5\cdot SO_3H$ (**68**).

Они обладаютъ той особенностью, что при нагрѣваніи переходятъ въ эфиры изотіоціановой кислоты; роданистый аллилъ $CN\cdot S\cdot C_3H_5$ претерпѣваетъ это превращеніе уже при перегонкѣ.

Эфиры изотіоціановой кислоты по одному изъ своихъ представителей, изотіоціановому аллилу, обладающему своеобразнымъ вкусомъ и запахомъ горчичныхъ сѣмянъ—называются также часто горчичными маслами. Изъ слѣдующихъ реакцій видно, что въ этихъ соединеніяхъ предѣльный водородный радикалъ присоединенъ къ азоту и, слѣдовательно, имъ нужно приписать строеніе $C\begin{cases} N\cdot R \\ S \end{cases}$.

При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты горчичныя масла присоединяютъ воду и даютъ первичные амины и сѣроокись углерода:

$$RN{:}CS + H_2O = RNH_2 + COS.$$

При возстановленіи одновременно получаются первичный аминъ и тритіометиленъ $(CH_2S)_3$, который получается полимеризаціей первоначально образовавшагося тіометилена CH_2S (неизвѣстнаго въ свободномъ состояніи):

$$RN{:}CS + 4H = R\cdot NH_2 + CH_2S.$$

Ціанамидъ $CN\cdot NH_2$ получается между прочимъ изъ хлористаго ціана и амміака; онъ представляетъ собой безцвѣтную кристаллическую гигроскопическую массу. Его водородные атомы способны замѣщаться атомами металловъ, напримѣръ, серебра. Онъ легко полимеризуется. Его серебряное производное и представляетъ то удивительное свойство, что не растворяется въ слабомъ амміакѣ, который растворяетъ большинство соединеній серебра.

При накаливаніи докрасна карбида кальція въ струѣ азота получается кальційціанамидъ:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Это соединеніе можетъ быть также получено при накаливаніи смѣси извести и угля въ атмосферѣ азота. Получаемый такимъ образомъ сырой продуктъ называется азотированной известью, употребляется какъ удобреніе, потому что онъ водою разлагается на углекислый кальцій и амміакъ, при обыкновенной температурѣ медленно, при нагрѣваніи подъ давленіемъ—быстро:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Этотъ процессъ обусловливаетъ полученіе NH_3 изъ азота воздуха.

При нагрѣваніи карбида барія въ атмосферѣ азота образуется ціанистый барій:

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2.$$

Здѣсь мы имѣемъ способъ полученія ціанистыхъ соединеній изъ азота воздуха. Присоединеніе азота этимъ карбидомъ очень облегчается прибавленіемъ хлористаго кальція. Магніевое соединеніе Mg_3N_2 также очень легко превращается въ ціанистый калій (натрій) при нагрѣваніи его съ углекислыми солями этихъ металловъ и углемъ:

$$Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO.$$

Полученіе въ чистомъ видѣ самого магніеваго соединенія можно не производить, а прямо дѣйствовать азотомъ на смѣсь магніеваго порошка, соды и угля при высокой температурѣ:

$$3Mg + Na_2CO_3 + C + N_2 = 2NaCN + 3MgO$$

Гремучая кислота.

256. Если ртуть или серебро, азотную кислоту и спиртъ заставить дѣйствовать другъ на друга въ опредѣленныхъ отношеніяхъ, то получаются соли гремучей кислоты; наиболѣе извѣстной является гремучая ртуть $HgC_2N_2O_2$, которая служитъ для приготовленія пистоновъ.

Мы уже упоминали (въ п. **241**), что гремучая вата можетъ быть взорвана при помощи небольшого количества гремучей ртути. То же самое можно сказать и о другихъ взрывчатыхъ веществахъ, вслѣдствіе чего гремучая ртуть играетъ важную роль, какъ запалъ при работѣ съ взрывчатыми веществами.

Гремучее серебро $Ag(CNO)$ взрываетъ гораздо сильнѣе гремучей ртути. Его употребляютъ для хлопушекъ и т. д. Взрывъ этой соли дѣйствуетъ въ высшей степени дробящимъ образомъ, но сфера дѣйствія его очень ограничена; открывшему гремучее серебро Говарду удавалось взрывать небольшое количество ея въ баллонѣ безъ всякаго вреда для послѣдняго. Разрывалась только гильза, въ которой вносилось въ баллонъ гремучее серебро.

Сама гремучая кислота представляетъ собою чрезвычайно неустойчивое летучее соединеніе, напоминающее по своему запаху синильную кислоту и обладающее чрезвычайно ядовитыми свойствами. Строеніе гремучей кислоты вѣроятно $C{=}N \cdot OH$. По крайней мѣрѣ при дѣйствіи хлористаго ацетила на гремучую ртуть получается соединеніе $CH_3 \cdot CO(CNO)$; съ другой стороны при обработкѣ съ соляной кислотой гремучая кислота присоединяетъ воду, при чемъ образуются гидроксиламинъ и муравьиная кислота. Дѣйствіе брома на гремучую ртуть ведетъ къ соединенію $Br_2 \cdot C_2N_2O_2$, которому приписывается строеніе:

```
Br·C = N—O
    |       |
Br·C = N—O
```

Ціануровая и изоціануровая кислоты.

257. При нагрѣваніи красной кровяной соли съ бромомъ до 220° получаютъ бромангидридъ ціануровой кислоты $C_3N_3Br_3$, изъ котораго при нагрѣваніи съ водой получается ціануровая кислота $(CNOH)_3$, приготовляемая обыкновенно нагрѣваніемъ мочевины (**262**). Отъ нея снова производятся два различныхъ ряда сложныхъ эфировъ, нормальные ціануровые эфиры и изоціануровые эфиры. Первые получаются при обработкѣ хлорангидридовъ (или бромангидридовъ) ціануровой кислоты алкоголятомъ натрія. Предѣльный углеводородный радикалъ связанъ въ нихъ съ кислородомъ, такъ какъ при омыливаніи они даютъ спиртъ и ціануровую кислоту. На этомъ основаніи имъ приписываютъ слѣдующую структурную формулу:

```
          N
        //  \
   RO·C      C·OR
      |      ||
      N      N   .
       \\  /
         C
         |
         OR
```

Изоціануровые эфиры получаются дѣйствіемъ іодопроизводныхъ предѣльныхъ углеводородовъ на серебряную соль ціануровой кислоты. Въ нихъ предѣльный углеводородный радикалъ связанъ съ азотомъ, такъ какъ при кипяченіи съ ѣдкими щелочами они распадаются на первичный аминъ и углекислоту. Поэтому строеніе ихъ выражается:

```
        N·R
       /   \
     OC     CO
      |      |    .
    R·N     N·R
       \   /
        CO
```

Однако же, если дѣйствовать іодопроизводнымъ предѣльнаго углеводорода на серебряную соль при обыкновенной температурѣ, то получаются кислородные эфиры (О-эфиры). Послѣдніе при нагрѣваніи перегруппировываются въ эфиры, гдѣ связующимъ звеномъ служитъ азотъ (N-эфиры). Отсюда ясно, что вступленіе предѣльной углеводородной группы происходитъ различнымъ образомъ, смотря по тому, происходитъ ли оно при обыкновенной или при болѣе высокой температурѣ. См. дальше еще п. **291**.

Строеніе ціамелида вѣроятно выражается формулой:

$$\begin{array}{c} O \\ HN{:}C \diagup \quad \diagdown C{:}NH \\ | \qquad\quad | \\ O \diagdown \quad \diagup O \\ C{:}NH \end{array},$$

потому что соединеніе это менѣе устойчиво, чѣмъ ціануровая кислота и распадается, напримѣръ, на углекислоту и амміакъ уже при продолжительномъ кипяченіи съ водой точно такъ же, какъ и паральдегидъ, содержащій такое же углероднокислородное кольцо. Полимеризація ціануровой кислоты и ацетальдегида протекаетъ тоже съ аналогичными явленіями. Изъ формулы ясно также, что ціамелидъ не даетъ никакихъ солей кромѣ ртутныхъ, въ чемъ выражается способность этого металла связываться съ азотомъ.

Производныя углекислоты.

258. Углекислота H_2CO_3 неизвѣстна въ свободномъ состояніи; водный растворъ углекислоты принимаютъ за ея растворъ; она распадается въ высшей степени легко на воду и ангидридъ CO_2: двуокись углерода или ангидридъ угольной кислоты. Это двуосновная кислота. Такъ какъ угольная кислота и ея соль разсматриваются въ неорганической химіи, то мы ограничимся здѣсь разсмотрѣніемъ только нѣкоторыхъ органическихъ ея производныхъ.

Фосгенъ $COCl_2$.

259. Фосгенъ получается присоединеніемъ хлора къ окиси углерода. Свое названіе фосгенъ получилъ отъ Дэви, который ошибочно полагалъ, что это присоединеніе происходитъ только на солнечномъ свѣтѣ; это газъ съ рѣзкимъ запахомъ. Въ бензолѣ онъ легко растворяется; въ жидкомъ видѣ идетъ въ продажу и служитъ для различныхъ реакцій. Фосгенъ долженъ разсматриваться какъ хлорангидридъ угольной кислоты.

За это допущеніе говорятъ слѣдующіе факты: съ водою онъ реагируетъ медленно, образуя соляную кислоту и углекислоту, со спиртомъ при обыкновенной температурѣ онъ даетъ сначала эфиръ хлоругольной кислоты:

$$CO\begin{matrix}\diagup \boxed{Cl \quad H}OC_2H_5 \\ \quad + \\ \diagdown Cl\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + HCl.$$

При болѣе продолжительномъ дѣйствіи спирта или алкоголята натрія получается эфиръ угольной кислоты $CO(OC_2H_5)_2$.

При дѣйствіи амміака оба атома хлора замѣщаются амидогруппами: такимъ образомъ получается $CO(NH_2)_2$, амидъ угольной кислоты, мочевина. Всѣ эти замѣщенія характерны для хлорангидридовъ кислотъ.

Эфиры хлоругольной кислоты (называемые также эфирами хлормуравьиной кислоты) представляютъ собой безцвѣтныя жидкости съ рѣзкимъ

...ъ, кипящія безъ разложенія. Они могутъ служить для того, чтобы вводить ...единенія группу $-COOC_2H_5$ (**248**). Эфиры угольной кислоты также жидки, но ...ютъ эфирнымъ запахомъ и нерастворимы въ водѣ; они легко омыливаются.

Сѣроуглеродъ, CS_2.

260. Это соединеніе можетъ быть получено непосредственно синте...скимъ путемъ при пропусканіи паровъ сѣры надъ раскаленными уг...и; таковъ же и техническій способъ его полученія. Полученный та...имъ образомъ сырой сѣроуглеродъ обладаетъ въ высшей степени про...внымъ запахомъ, который можетъ быть устраненъ перегонкой. Очищен...ый сѣроуглеродъ представляетъ почти безцвѣтную, сильно преломляющую ...вѣтъ жидкость съ эфирнымъ запахомъ и точкой кипѣнія 46°. Въ водѣ ...нъ нерастворимъ; удѣльный вѣсъ достигаетъ 1,262 при 20°. Сѣроугле...родъ представляетъ собой чрезвычайно легко воспламеняющуюся жидкость; пары его производятъ отравляющее дѣйствіе при вдыханіи и поэтому при работахъ съ этимъ веществомъ нужно принимать нѣкоторыя предосторожности. Сѣроуглеродъ представляетъ собой прекрасный растворитель для экстрагированія жировъ изъ костей, точно такъ же какъ и маселъ; онъ находитъ широкое примѣненіе при извлеченіи маселъ изъ маслянистыхъ сѣмянъ, оливокъ и т. д., а также служитъ для „вулканизированія“ каучука.

Сѣроуглеродъ представляетъ собою устойчивое соединеніе, не смотря на свою эндотермическую реакцію образованія (ср. „Неорг. Хим.“ п. **119**). Онъ не разлагается при нагрѣваніи, но его паръ можетъ быть взорванъ при помощи гремучей ртути. При обыкновенной температурѣ галоиды почти не дѣйствуютъ на него; однако въ присутствіи вещества, передающаго галоиды, хлоръ или бромъ, получается четыреххлористый (или четырехбромистый) углеродъ.

CS_2 такъ же, какъ и CO_2, представляетъ собою кислотный ангидридъ или сѣроангидридъ. Присоединеніемъ сѣрнистыхъ щелочей образуются тритіоуглекислыя соли:

$$BaS + CS_2 = BaCS_3.$$

тритіоуглекислый барій

Баріевая соль желтаго цвѣта и трудно растворима въ холодной водѣ. Свободная тритіоугольная кислота H_2CS_3 можетъ быть получена изъ ея солей при помощи разведенныхъ кислотъ въ видѣ неустойчивой маслянистой жидкости. Ея каліевая соль примѣняется для истребленія виноградной вши.

При присоединеніи алкоголята калія къ сѣроуглероду получается каліевая соль ксантогеновой кислоты:

$$CS_2 + KOC_2H_5 = CS\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix}.$$

Она выдѣляется при взбалтываніи сѣроуглерода съ растворомъ ѣдкаго кали въ видѣ желтыхъ блестящихъ иглъ. Свободная ксантогеновая кислота очень неустойчива; своимъ названіемъ она обязана тому обстоятельству, что ея соли даютъ съ сѣрнокислой мѣдью темно-бурый осадокъ ксантогеновокислой мѣди, который быстро переходитъ въ желтую соль закиси мѣди.

Сѣроокись углерода COS.

261. Это соединеніе представляетъ собою легко воспламеняющійся безцвѣтный газъ съ непріятнымъ запахомъ и получается изъ изоціановыхъ эфировъ и сѣрнистаго водорода:

$$2CO\cdot N\cdot C_2H_5 + H_2S = COS + CO(NHC_2H_5)_2.$$

Образованіе этого соединенія изъ изотіоціановыхъ эфировъ было уже указано въ п. **255**. Сѣроокись углерода образуется также при пропусканіи смѣси CO и паровъ сѣры черезъ умѣренно нагрѣтую трубку.

Своеобразно образованіе COS при пропусканіи паровъ сѣроуглерода надъ каолиномъ (силикатомъ алюминія), раскаленнымъ докрасна; послѣдній дѣйствуетъ при этомъ, какъ окислитель, при чемъ одинъ атомъ сѣры въ CS_2 замѣщается кислородомъ. Одновременно получается SiS_2.

Сѣроокись углерода только очень медленно (разлагаясь) поддается дѣйствію щелочей. Она можетъ образовать съ алкоголятами соли, которыя могутъ быть произведены отъ углекислыхъ солей замѣщеніемъ части кислорода сѣрой:

$$COS + C_2H_5O\,K = CO\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix}.$$

Мочевина CON_2H_4.

262. Мочевина получила свое названіе вслѣдствіе того, что она содержится въ мочѣ человѣка, млекопитающихъ, амфибій и рыбъ.

Такъ какъ взрослый человѣкъ выдѣляетъ за день около 1500 гр. мочи, содержащей около 2% мочевины, то значитъ онъ производитъ ежедневно около 30 гр. мочевины. Для полученія этой мочевины мочу сильно сгущаютъ и прибавляютъ къ ней азотной кислоты. При этомъ выпадаетъ азотнокислая соль мочевины (см. ниже), которая окрашена еще въ желтый цвѣтъ красящими веществами желчи. Поэтому осадокъ снова растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ къ раствору хамелеона, который разрушаетъ эти красящія вещества. Азотнокислый растворъ обрабатываютъ затѣмъ углекислымъ баріемъ, при чемъ получаютъ свободную мочевину:

$$2CON_2H_4\cdot HNO_3 + BaCO_3 = 2CON_2H_4 + Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Выпариваніемъ досуха получаютъ смѣсь мочевины и азотнокислаго барія, изъ которой мочевину извлекаютъ крѣпкимъ спиртомъ.

Мочевина является конечнымъ продуктомъ превращеній, претерпѣваемыхъ бѣлковыми веществами въ живомъ человѣческомъ тѣлѣ. Мы видѣли (**259**), что мочевина соотвѣтственно способу ея образованію изъ хлорангидрида угольной кислоты, фосгена, можетъ разсматриваться, какъ амидъ этой кислоты. Отсюда ея строеніе:

$$CO\begin{matrix} / Cl & H\,NH_2 \\ & + \\ \backslash Cl & H\,NH_2 \end{matrix} = CO\begin{matrix} / NH_2 \\ \\ \backslash NH_2 \end{matrix} + 2HCl.$$

Фосгенъ. Мочевина.

Мочевина, аналогично амидамъ кислотъ, получается также дѣйствіемъ амміака на сложные эфиры углекислоты.

Затѣмъ она получается присоединеніемъ амміака къ изоціановой кислотѣ:

$$C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown O \end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix} / NH_2 \\ \\ \backslash NH_2 \end{matrix}.$$

Изоціановокислый аммоній въ водномъ растворѣ при выпариваніи переходитъ въ мочевину. Это явленіе послужило основой синтеза Веллера, который получилъ мочевину при выпариваніи растворовъ 2KNCO и $(NH_4)_2SO_4$ (**1**).

Валькеръ и Гамбли изучили эту важную въ исторіи химіи реакцію ближе. При этомъ оказалось, что происходитъ и обратная реакція — превращеніе мочевины въ изоціановокислый аммоній; ибо если чистую мочевину ввести въ кипящую воду, то этотъ растворъ сейчасъ же даетъ съ азотнокислымъ серебромъ осадокъ ціановой соли серебра. Значитъ наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$\underset{\text{Мочевина.}}{CO(NH_2)_2} \rightleftarrows \underset{\text{Изоціановокислый аммоній}}{CON \cdot NH_4},$$

которое должно быть сильно передвинуто въ сторону мочевины, такъ какъ растворъ въ состояніи равновѣсія содержитъ только небольшое количество ціановокислаго аммонія. На состояніе равновѣсія температура оказываетъ мало вліянія, откуда слѣдуетъ, что превращеніе соединеній другъ въ друга сопровождается только небольшимъ калорическимъ эффектомъ (**100**).

263. Мочевина кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, похожихъ на кристаллы азотнокислаго калія; она легко растворима въ водѣ и спиртѣ и плавится при 132°. Какъ амины, она присоединяетъ кислоты, но только одинъ эквивалентъ и образуетъ съ ними соли. Изъ этихъ солей азотнокислая $CON_2H_4 \cdot HNO_3$ и щавелевокислая $(CON_2H_4)_2 \cdot C_2H_2O_4$ трудно растворяются въ растворахъ соотвѣтствующихъ кислотъ.

Во многихъ случаяхъ, особенно при нѣкоторыхъ конденсацiонныхъ процессахъ, мочевина реагируетъ такъ, какъ будто бы она имѣетъ строенiе $C\begin{matrix} \diagup NH \\ -OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$. Эфиръ этой изомочевины получается присоединiемъ метиловаго спирта къ цiанамиду. Это присоединенiе легко происходитъ въ присутствiи HCl:

$$C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup\!\!\!\diagup N \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + HOCH_3 = C\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Цiанамидъ — Метилизомочевина.

Строенiе этого соединенiя, кромѣ способа его образованiя, доказывается еще и тѣмъ, что при нагрѣванiи его съ соляной кислотой получается хлористый метилъ. Слѣдовательно, CH_3 связанъ не съ азотомъ, такъ какъ метилмочевина $CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NHCH_3 \end{matrix}$ при такой же обработкѣ соляной кислотой даетъ метиламинъ.

При нагрѣванiи мочевина сначала плавится, затѣмъ происходитъ выдѣленiе газовъ, которые главнымъ образомъ состоятъ изъ амміака (и углекислоты). Черезъ нѣкоторое время масса снова затвердѣваетъ; здѣсь главными реакцiями являются слѣдующiе процессы: изъ двухъ молекулъ мочевины выдѣляется одна молекула амміака, при чемъ образуется бiуретъ:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown \underline{|NH_2H} \end{matrix}\quad \begin{matrix} H_2N\diagdown \\ HN\diagup \end{matrix}CO = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + NH_3.$$

Бiуретъ.

Бiуретъ кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ и плавится съ разложенiемъ при 190°; въ щелочномъ растворѣ бiуретъ даетъ съ сѣрнокислой мѣдью характерное фiолетовое окрашиванiе (бiуретовая реакцiя).

При дальнѣйшемъ нагрѣванiи бiуретъ, выдѣляя амміакъ, присоединяетъ одну молекулу неизмѣненной мочевины и даетъ цiануровую кислоту:

$$\frac{\overline{H}|NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH|\overline{H}}{H_2N|\cdot CO\cdot|\overline{NH_2}} = \begin{matrix} & NH & \\ OC & & CO \\ | & & | \\ HN & & NH \\ & CO & \end{matrix} + 2NH_3.$$

Цiануровая кислота.

При нагрѣваніи съ основаніями мочевина разлагается такъ же, какъ амиды кислотъ: она даетъ углекислоту и амміакъ.

Количественное опредѣленіе мочевины въ мочѣ имѣетъ большое значеніе для физіологической химіи. Существуютъ различные способы производить это опредѣленіе. Способъ Бунзена покоится на томъ, что мочевина при нагрѣваніи съ амміачнымъ растворомъ хлористаго барія разлагается на углекислоту и амміакъ; слѣдовательно, получается углекислый барій, который можетъ быть собранъ и взвѣшенъ. Въ основѣ метода Кнопа лежитъ то обстоятельство, что растворомъ брома въ каліевомъ щелокѣ (такъ называемый „бромный щелокъ", который содержитъ бромноватистокислый калій), изъ раствора мочевины выдѣляется свободный азотъ цѣликомъ; улавливаніемъ и измѣреніемъ этого газа можетъ быть найдено количество мочевины. Методъ титрованія Либига основывается, наконецъ, на томъ обстоятельствѣ, что азотнокислая соль окиси мѣди даетъ въ разведенномъ растворѣ мочевины осадокъ состава: $2CON_2H_4 \cdot Hg(NO_3)_2 3HgO$. Избытокъ раствора ртутной соли узнается по тому, что капля титруемаго раствора даетъ съ растворомъ соды желтый осадокъ основной ртутной соли.

Въ мочѣ, кромѣ мочевины, содержатся еще и другія тѣла, присутствіе которыхъ мѣшаетъ опредѣленію мочевины. Въ учебникахъ физіологической химіи можно найти указанія, какъ, не смотря на это, можно опредѣлить дѣйствительное ея содержаніе въ мочѣ.

Изъ ціановокислаго калія и гидразина $H_2N \cdot NH_2$ получается семикарбазидъ $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ —основаніе, которое плавится при 96° и дѣйствуетъ на альдегиды и кетоны какъ гидроксиламинъ:

$$R_2 \cdot CO + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = R_2 \cdot C{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O.$$

Получаемыя такимъ образомъ соединенія называются семикарбазонами, часто хорошо кристаллизуются, вслѣдствіе чего они примѣняются для открытія и отдѣленія альдегидовъ и кетоновъ изъ смѣсей.

Производныя карбаминовой кислоты.

264. Свободная карбаминовая кислота $NH_2 \cdot CO \cdot OH$, полуамидъ угольной кислоты, неизвѣстна; извѣстны только соли, сложные эфиры и хлорангидридъ ея. Ея аммонійная соль получается соединеніемъ сухой углекислоты съ сухимъ амміакомъ:

$$CO_2 + NH_3 = C\begin{cases} OH \\ O \\ NH_2 \end{cases} ; + NH_3 = C\begin{cases} OHNH_3 \\ O \\ NH_2 \end{cases} .$$

карбаминовокислый аммоній.

При пропусканіи углекислоты въ амміачный растворъ хлористаго кальція не образуется осадка, такъ какъ здѣсь образуется растворимый въ водѣ карбаминовокислый кальцій $CO\begin{cases} Oca \\ NH_2 \end{cases}$. Растворы солей карбаминовой кислоты при нагрѣваніи легко переходятъ въ углекислыя соли и амміакъ.

Эфиры карбаминовой кислоты носятъ общее названіе уретановъ. Они получаются при дѣйствіи эфировъ угольной или хлороугольной кислотъ на амміакъ или амины.

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\boxed{\mathrm{Cl}\quad\quad \mathrm{H}} \\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + \rightarrow \mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases};$$

Сложн. эфиръ углекислоты

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\boxed{\mathrm{OC_2H_5}\quad \mathrm{H}}\,\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + \quad = \mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + \mathrm{C_2H_5OH}.$$

Слож. эфиръ хлороугольной кисл. Уретанъ

Уретаны образуются также присоединенiемъ спирта къ эфирамъ изоцiановой кислоты:

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{O} \\ \mathrm{NCH_3}\end{cases} + \mathrm{HOC_2H_5} = \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{OC_2H_5} \\ \mathrm{=O} \\ \mathrm{NHCH_3}\end{cases}.$$

Уретаны получаются также кипяченiемъ азидовъ кислотъ со спиртомъ:

$$\underset{\text{азидъ кислоты}}{\mathrm{R \cdot CON_3}} + \mathrm{C_2H_5OH} = \underset{\text{уретанъ.}}{\mathrm{R \cdot NHCO_2C_2H_5}} + \mathrm{N_2}.$$

Такъ какъ азиды соотвѣтствующихъ кислотъ легко получается (105), съ другой стороны изъ уретановъ легко можно получить соотвѣтствующiе амины, то здѣсь мы имѣемъ путь для замѣщенiя карбоксила амидогруппой; онъ ведетъ черезъ слѣдующiя соединенiя:

$$\underset{\text{кислота}}{\mathrm{R \cdot CO_2H}} \rightarrow \underset{\text{эфиръ}}{\mathrm{R \cdot CO_2C_2H_5}} \rightarrow \underset{\text{гидразидъ}}{\mathrm{RCO \cdot NHNH_2}} \rightarrow \underset{\text{азидъ}}{\mathrm{R \cdot CON_3}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{уретанъ}}{\mathrm{RNH \cdot CO_2C_2H_5}} \rightarrow \underset{\text{первичный амινъ.}}{\mathrm{R \cdot NH_2}}$$

Уретаны могутъ перегоняться безъ разложенiя; обыкновенный уретанъ $\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{OC_2H_5} \\ \mathrm{NH_2}\end{cases}$ плавится при 51° и очень легко растворяется въ водѣ. При кипяченiи съ основанiями уретанъ разлагается на спиртъ, углекислоту и аммiакъ.

При внесенiи въ сильно концентрированную азотную кислоту образуется нитроуретанъ $\mathrm{C_2H_5O_2C \cdot NHNO_2}$, который при осторожномъ расщепленiи даетъ нитрамидъ $\mathrm{NH_2NO_2}$ („Неорг. Хим". п. 130).

Тiомочевина, CSN_2H_4.

265. Какъ изоцiановый аммонiй можетъ перегруппировываться въ мочевину, тѣмъ же самимъ путемъ возможна перегруппировка изотiоцiановокислаго аммонiя (роданистаго аммонiя) въ тiомочевину. Это достигается нагрѣванiемъ сухой соли; однако перегруппировка протекаетъ не нацѣло, такъ какъ тiомочевина при нагрѣванiи переходитъ обратно въ роданистый аммонiй. На основанiи этого способа образованiя строенiе тiомочевины принимается аналогичнымъ строенiю обыкновенной мочевины, т. е. $\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{NH_2}\end{cases}$. Однако извѣстны производныя тiомочевины,

въ которыхъ этому соединенію приходится приписать тавтомерную формулу: $C\begin{cases}NH_2\\ -SH\\ NH\end{cases}$.

Такимъ образомъ при присоединеніи предѣльныхъ іодопроизводныхъ получаются соединенія по слѣдующей формулѣ:

$$C\begin{cases}NH_2\\ S|\overline{H+J}|C_2H_5\\ NH\end{cases} = \left(C\begin{cases}NH_2\\ SC_2H_5\\ NH\end{cases}\right)HJ.$$

Такъ какъ этотъ продуктъ присоединенія даетъ при разложеніи меркаптанъ и при окисленіи сульфокислоту, то ясно, что предѣльный углеводородный радикалъ связанъ съ сѣрой.

Тіомочевина представляетъ собою хорошо кристаллизующееся тѣло съ точкою плавленія 172°, легко растворимое въ водѣ и въ высшей степени трудно—въ спиртѣ. При обработкѣ окисью ртути отщепляется сѣроводородъ и получается ціанамидъ

$$C\begin{cases}N|\overline{H_2}\\ |S\\ \overline{N H_2}\end{cases} = \begin{matrix}C\equiv N\\ \quad NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

Гуанидинъ, C_3HN_5.

266. Это соединеніе получается при дѣйствіи амміака на ортоэфиръ углекислоты. Теченіе реакціи здѣсь можно представить такимъ образомъ, что сначала съ углеродомъ соединяются четыре амидныхъ группы, и получающееся такимъ образомъ тѣло тотчасъ же отщепляетъ одну молекулу амміака:

$$C(OC_2H_5)_4 \rightarrow C\begin{cases}NH_2\\ NH\ |\overline{H}\\ |\overline{NH_2}\\ NH_2\end{cases} \rightarrow C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases}.$$

ортоугольный эфиръ — гуанидинъ

Структурная формула, которую можно вывести изъ этого способа образованія, подтверждается еще синтезомъ изъ ціанамида и амміака. Послѣдній производится при нагрѣваніи ціанамида со спиртовымъ растворомъ нашатыря:

$$\begin{matrix}C\equiv N\\ \quad NH_2\end{matrix} + NH_4Cl = \left(C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases}\right)HCl.$$

Обыкновенно гуанидинъ получается нагрѣваніемъ роданистаго аммонія до 180—185°, при чемъ образуется соль роданистоводородной кислоты. Этотъ процессъ проходитъ слѣдующія фазы:

$$C\begin{matrix}\diagup NH\cdot NH_3\\ \diagdown\diagdown S\end{matrix} \rightarrow CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \rightarrow C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \equiv N\end{matrix};$$

роданистый аммоній — тіомочевина — ціанамидъ

Къ послѣднему присоединяются молекулы еще неизмѣненнаго роданистаго аммонія:

$$C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \equiv N\end{matrix} + NH_3\cdot HCNS = \left(C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ = NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right)HCNS\ .$$

роданистая соль гуанидина

Гуанидинъ представляетъ собой кристаллическую безцвѣтную массу, расплывающуюся на воздухѣ и притягивающую кислоту. Онъ представляетъ сильное основаніе, и многія изъ его солей хорошо кристаллизуются. Изъ сравненія гуанидина съ мочевиной, которая имѣетъ нейтральную реакцію, видно, какъ сильно повышаются основныя свойства мочевины при замѣщеніи кислорода въ карбонильной группѣ имидогруппой.

Если нитропроизводное гуанидина внести при низкой температурѣ въ сѣрную кислоту, то получается нитрогуанидинъ $C\begin{matrix}\diagup NH\cdot NO_2\\ = NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, который вслѣдствіе своей малой растворимости выдѣляется при выливаніи реакціонной смѣси въ холодную воду. При возстановленіи изъ него получается амидогуанидинъ $C\begin{matrix}\diagup NH\cdot NH_2\\ = NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Послѣдній при кипяченіи съ разбавленными кислотами или щелочами разлагается, образуя углекислоту, амміакъ и діамидъ или гидразинъ $H_2N\cdot NH_2$. Отсюда видно строеніе нитро- и амидопроизводнаго.

Важнымъ производнымъ гуанидина является аргининъ $C_6H_{14}O_2N_4$, получаемый изъ протеиновыхъ веществъ; онъ можетъ быть полученъ синтетически дѣйствіемъ ціанамида на орнитинъ (**200**):

$$\underset{\text{орнитинъ}}{CO_2H\cdot CHNH_2\cdot(CH_2)_3\cdot NH_2} + \underset{\text{ціанамидъ}}{CN_2H_2} = \underset{\text{аргининъ}}{CO_2H\cdot CHNH_2\cdot(CH_2)_3NH}\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup\end{matrix}C{:}NH\ .$$
$$NH_2$$

Не совсѣмъ только выяснено присоединяется ли ціанамидъ къ группѣ ω, какъ это принято здѣсь, или группѣ α-NH_2.

Группа мочевой кислоты.

267. Мочевая кислота $C_5H_4O_3N_4$, названная такъ потому, что она встрѣчается въ мочѣ въ небольшихъ количествахъ, представляетъ собою центръ группы своеобразныхъ производныхъ мочевины. Она стоитъ въ

близкомъ родствѣ съ уреидокислотами и кислотными уреидами. Они представляютъ собой амидокислоты и соотвѣтственно амиды кислотъ, которыя вмѣсто группы NH_2 содержатъ остатокъ мочевины: $NH_2\cdot CONH$.—

Примѣромъ уреидовъ кислотъ является парабановая кислота $C_3H_2O_3N_2$, которая получается окисленіемъ мочевой кислоты. Если ее нагрѣвать долгое время съ разбавленными щелочами, то она присоединяетъ двѣ частицы воды и распадается на мочевину и щавелевую кислоту. На этомъ основаніи парабановую кислоту нужно разсматривать, какъ оксалилмочевину:

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad \rangle CO + \begin{array}{l} OHH \\ OHH \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} H_2N \\ H_2N \end{array}\rangle CO. \\ CO-NH \end{array}$$

Парабановая кислота
или
оксалилмочевина

При осторожномъ нагрѣваніи съ разбавленными щелочами присоединяется только одна частица воды и получается оксалуровая кислота:

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad \rangle CO \\ CO-NH \\ \quad + OHH \end{array} = \begin{array}{l} CO-NH-CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO\,OH \qquad NH_2 \end{array}.$$

оксалуровая
кислота

Важнымъ продуктомъ расщепленія мочевой кислоты является аллоксанъ $C_4H_2O_4N_2$, который получается окисленіемъ ея при помощи азотной кислоты. Такъ какъ при обработкѣ ѣдкими щелочами онъ присоединяетъ двѣ частицы воды и распадается на мочевину и мезоксалевую кислоту, то аллоксанъ нужно разсматривать, какъ мезоксалилмочевину:

$$\begin{array}{l} CO-NH+OHH \\ | \qquad\ \ | \\ CO \quad CO \\ | \qquad\ \ | \\ CO-NH+OHH \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO. \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Аллоксанъ — Мезоксалевая кислота

Окисленіе аллоксана азотной кислотой даетъ углекислоту и парабановую кислоту.

Если аллоксанъ подвергнуть возстановленію (при помощи хлористаго олова) то образуется аллоксантинъ:

$$2C_4H_2O_4N_2 + 2H = C_8H_8O_8N_4.$$
аллоксанъ аллоксантинъ

Аллоксантинъ получается и непосредственно при выпариванiи мочевой кислоты съ разбавленной азотной кислотой. Если смѣшать его съ амміакомъ, то получается окрашенный въ великолѣпный пурпуровый цвѣтъ мурексидъ, который нужно разсматривать, какъ аммонійную соль пурпуровой кислоты $C_8H_5O_6N_5$.

Образованіе мурексида служитъ реагентомъ на мочевую кислоту. Аллоксантинъ очень мало растворимъ въ холодной водѣ и съ баритовой водой даетъ прекрасное голубое окрашиваніе.

Другимъ продуктомъ расщепленія мочевой кислоты, который получается при окисленіи ея хамелеономъ и имѣетъ большое значеніе для сужденія о ея строеніи,—является аллантоинъ.

Синтезъ этого соединенія при нагрѣваніи мочевины съ гліоксилевой кислотой даетъ подтвержденіе справедливости приводимой ниже формулы:

```
                   H
   /NH| H + HO |—C—| OH + H |HN·CO·NH2
CO                 |                      →
   \NH| H + HO |—CO
```

Гліоксилевая кислота

```
     /NH—CH—NH·CO·NH2
→ CO     |
     \NH—CO
```

Аллантоинъ

Образованіе аллоксана и аллантоина изъ мочевой кислоты даетъ нѣкоторое представленіе о структурѣ послѣдней. Полученіе аллоксана позволяетъ сдѣлать заключеніе о существованіи въ мочевой кислотѣ группы атомовъ I. Полученіе аллантоина заставляетъ насъ сдѣлать допущеніе о существованіи двухъ остатковъ мочевины и группы атомовъ II. Соотвѣтственно этому мочевой кислотѣ должна быть приписана формула:

```
   I               II              III
C·N                 /N·C       NH—CO
Ċ    >C;        C<    | ;      ĊO  Ċ·NH\
Ċ·N                 \N·C       ṄH—C·NH/ >CO,
```

которая объясняетъ очень удовлетворительно всѣ особенности ея химическаго характера.

Вышеприведенная формула подтверждается еще слѣдующимъ синтезомъ. Изъ малоновой кислоты и мочевины получаютъ малонилмочевину I (барбитуровую кислоту). Дѣйствіемъ азотистой кислоты на это вещество получается изонитрозосоединеніе II (віолуровая кислота), строеніе которой устанавливается по ея образованію изъ аллоксана и гидроксиламина. Віолуровая кислота при возстановленіи даетъ амидобарбитуровую кислоту III, которая при смѣшеніи съ ціанистымъ каліемъ присоединяетъ, какъ амины, молекулу изоціановой кислоты и образуетъ псевдомочевую кислоту IV.

```
    I              II                 III                   IV
NH—CO          NH—CO            NH—CO                NH—CO
|   |          |   |            |   |                |   |
CO  CH2        CO  C=NOH        CO  C<NH2            CO  C<NH———CO
|   |          |   |            |   |  H             |   |  |H| |
NH—CO          NH—CO            NH—CO                NH—C  |OH| HN   .
```

Она отличается отъ мочевой кислоты только тѣмъ, что содержитъ больше одной частицей воды. Послѣдняя, какъ это ясно изъ формулы, можетъ отщепляться уже при кипяченіи съ очень большимъ избыткомъ 20% соляной кислоты, при чемъ получается соединеніе съ строеніемъ мочевой кислоты, которая дѣйствительно тождественна съ послѣдней.

Мочевая кислота очень трудно растворима въ водѣ; она растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ и выпадаетъ изъ этого раствора при разбавленіи его водой. Смотря по тому, одинъ или два атома водорода замѣщены металломъ, эта кислота даетъ два ряда солей. Средняя натріевая соль $C_5H_2O_3N_4Na_2 + H_2O$ гораздо легче растворима въ водѣ, чѣмъ кислая соль $2C_5H_3O_3N_4Na + H_2O$. Средняя литіевая соль ея довольно легко растворима въ водѣ.

Мочевая кислота содержится въ мочѣ плотоядныхъ только въ очень небольшихъ количествахъ. Экскременты птицъ, пресмыкающихся и змѣй состоятъ главнымъ образомъ изъ аммонійныхъ солей этой кислоты; экскременты змѣй, напр., представляютъ собою хорошій исходный матеріалъ для полученія мочевой кислоты. При нѣкоторыхъ патологическихъ явленіяхъ въ человѣческомъ организмѣ (напр. при ревматизмахъ) мочевая кислота выдѣляется въ видѣ трудно растворимой кислой соли въ суставахъ и т. д. Въ качествѣ лекарства употребляется литіевая вода, вслѣдствіе растворимости литіевыхъ солей мочевой кислоты.

268. Существуетъ довольно большое число соединеній, имѣющихъ тотъ же самый углеродноазотистый скелетъ, какъ и мочевая кислота; эти вещества отчасти животнаго, отчасти растительнаго происхожденія. Къ первымъ принадлежатъ гипоксантинъ $C_5H_4ON_4$, ксантинъ $C_5H_4O_2N_4$ и гуанинъ $C_5H_5ON_5$; къ послѣднимъ—растительныя основанія теоброминъ $C_7H_8O_2N_4$ и кофеинъ $C_8H_{10}O_2N_4$. Для того, чтобы дать этимъ и принадлежащимъ сюда веществамъ раціональную номенклатуру, Э. Фишеръ разсматриваетъ ихъ, какъ производныя пурина (см. ниже):

```
1   N=CH 6
    |   |  7
2  HC 5C—NH
    ||  ||    \
    ||  ||     >CH 8,
3   N——C——N//
       4   9
```

углеродные и азотные атомы котораго онъ нумеруетъ, какъ это показано въ формулѣ. Ксантинъ, кофеинъ и теоброминъ, которымъ нужно припи-

сать нижеслѣдующія формулы, получаютъ тогда стоящія подъ этими формулами раціональныя названія:

```
NH—CO            NH—CO                   CH3N—CO
|   |            |   |    /CH3           |   |    /CH3
CO  C—NH         CO  C—N<                CO  C—N<         .
|   ||  >CH      |   ||    >CH           |   ||    >CH
NH—C—N           CH3·N——C—N/             CH3N—C—N/
```

Ксантинъ	Теоброминъ	Кофеинъ
2-6-діоксипуринъ	3-7-диметилъ-2-6-діоксипуринъ	1-3-7-триметилъ-2-6-діоксипуринъ

По этимъ формуламъ теоброминъ представляетъ собою диметильное, а кофеинъ—триметильное производное ксантина. Оба первыхъ соединенія можно получить изъ послѣдняго введеніемъ соотвѣтствующаго числа метильныхъ группъ.

Ксантинъ $C_5H_4O_2N_4$ содержится во всѣхъ тканяхъ нашего тѣла; онъ представляетъ собою безцвѣтный порошокъ, плохо растворимъ въ водѣ и обладаетъ только слабыми основными свойствами; окисленіемъ его получаютъ аллоксанъ и мочевину.

Теоброминъ $C_7H_8O_2N_4$ находится въ какао, откуда онъ и можетъ быть полученъ; очень трудно растворимъ въ водѣ. При окисленіи его получаются монометилаллоксанъ и монометилмочевина.

Кофеинъ или теинъ $C_8H_{10}O_2N_4$ содержится въ кофе и чаѣ. Кристаллизуется съ одной частицей воды въ видѣ иглъ съ шелковистымъ блескомъ и довольно хорошо растворимъ въ водѣ. Его получаютъ обыкновенно изъ чайной пыли. При осторожномъ окисленіи кофеина получаются диметилаллоксанъ и монометилмочевина. По продуктамъ окисленія теобромина и кофеина устанавливаютъ положеніе метильныхъ группъ въ ихъ молекулѣ.

Сходство строенія молекулы мочевой кислоты съ одной стороны и молекулъ ксантина, теобромина и кофеина—съ другой слишкомъ сильно бросается въ глаза:

```
NH—CO              NH—CO
|   |              |   |
CO  C—NH           CO  C—NH
|   ||  >CO        |   |  >CH.
NH—C—NH            NH—C—N
```

мочевая кислота — ксантинъ

На основаніи вышеприведенныхъ формулъ ксантинъ представляетъ собою продуктъ возстановленія мочевой кислоты, и не было недостатка въ опытахъ возстановить послѣднюю въ ксантинъ. Въ 1897 году это удалось Э. Фишеру. Онъ нашелъ нѣсколько путей, ведущихъ отъ мочевой кислоты къ тремъ названнымъ тѣламъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ, конечно, сдѣлался возможнымъ и техническій синтезъ важныхъ въ терапевтическомъ отношеніи основаній теобромина и кофеина изъ мочевой кислоты.

Прямое замѣщеніе кислорода водородомъ въ мочевой кислотѣ оказалось очень труднымъ. Э. Фишеръ поэтому замѣщалъ сначала кис-

лородъ при помощи $POCl_3$ хлоромъ. Въ полученныхъ такимъ образомъ галоидныхъ производныхъ можно замѣстить атомы хлора другими группами или атомами.

При обработкѣ мочевой кислоты $POCl_3$ сначала получается 8-окси-2-6-дихлорпуринъ, который при дальнѣйшей очень осторожной обработкѣ тѣмъ же самымъ реактивомъ даетъ 2-6-8-трихлорпуринъ I.

Мочевая кислота реагируетъ здѣсь, значитъ, по тавтомерной формулѣ II (**250**):

```
    N=C·Cl                       N=C·OH
    |  |                         |  |
I ClC  C—NH               II HOC  C—NH
    ||  ||  >C·Cl                ||  ||  >COH ,
    N—C—N                        N—C·N
```

по которой она является тригидроксипуриномъ, въ которомъ при дѣйствіи $POCl_3$ гидроксилы нормальнымъ путемъ замѣщаются хлоромъ.

Трихлорпуринъ при обработкѣ HJ и PH_4J при 0° переходитъ въ двуіодистый пуринъ:

$$C_5HN_4Cl_3 + 4HJ = C_5H_2N_4J_2 + 3HCl + 2J,$$

который, при кипяченіи его воднаго раствора съ цинковой пылью, даетъ пуринъ. Пуринъ представляетъ собой бѣлое кристаллическое тѣло (точка плавленія 216—217°), очень легко растворимое въ водѣ и имѣющее настолько слабую основную реакцію, что красная лакмусовая бумажка не окрашивается имъ въ синій цвѣтъ.

Отъ трихлорпурина къ ксантину переходятъ слѣдующимъ образомъ: въ трихлорпуринѣ атомъ хлора 8 очень устойчивъ по отношенію къ щелочамъ, тогда какъ хлорные атомы 2 и 6 обмѣниваются сравнительно легко. При обработкѣ трихлорпурина этилатомъ натрія только хлорные атомы 2 и 6 замѣщаются группами C_2H_5O. При нагрѣваніи полученнаго такимъ образомъ соединенія съ іодистоводородной кислотой съ одной стороны происходитъ обмыливаніе этихъ группъ, а съ другой—атомъ хлора 8 замѣщается водородомъ и въ результатѣ получается ксантинъ:

```
        N=C·OC2H5                 N=C·OH              NH—CO
        |  |                      |  |                |   |
C2H5O·C   C—NH        ->     HO·C   C—NH      =      CO   C—NH
        ||  ||  >C·Cl             ||  ||  >CH         |   ||  >CH.
        N—C—N                     N—C—N              NH—C—N
```

2-6-діоксэтилъ-8-хлорпуринъ — ксантинъ (тавтомерная форма) — ксантинъ

Если же нагрѣвать 2-6-діоксэтилъ-8-хлорпуринъ съ соляной кислотой, то происходитъ только обмыливаніе группъ C_2H_5O (оксэтильныхъ группъ) и (при одновременномъ описаніи тавтомерной формулы) получается:

```
HN—CO
 |   |
CO  C—NH
 |   ‖   ≥C·Cl,
HN—C—N
```

2-6-діокси-8-хлорпуринъ

который при метилированіи обмѣниваетъ его водородный атомъ 3 на метильную группу, при чемъ получается хлоркофеинъ. Такъ какъ послѣдній легко можно перевести въ кофеинъ водородомъ въ моментъ выдѣленія (in statu nascendi), то эта реакція даетъ возможность получать кофеинъ изъ мочевой кислоты.

Еще легче удается провести этотъ синтезъ слѣдующимъ путемъ. Э. Фишеръ нашелъ, что при помощи очень своеобразнаго способа метилированія, именно взбалтываніемъ мочевой кислоты въ водномъ щелочномъ растворѣ съ іодистымъ метиломъ, четыре водородныхъ атома ея легко могутъ быть замѣщены метильными группами. Такимъ образомъ получается тетраметилмочевая кислота. Если ее обработать $POCl_3$, то по уравненію:

$$3C_5N_4O_3(CH_3)_4 + POCl_3 = 3C_5N_4O_2Cl(CH_3)_3 + PO(OCH_3)_3$$

тетраметилмочевая кисл. — хлористый кофеинъ

получается хлоркофеинъ, изъ котораго, какъ уже указано выше, легко можно получить кофеинъ.

Объ электролитическомъ возстановленіи производныхъ пурина.

Кофеинъ, ксантинъ, мочевая кислота и другія подобныя имъ вещества, возстановляющіяся очень трудно при помощи обычныхъ способовъ, очень гладко, какъ это нашелъ Тафель, присоединяютъ водородъ при электролитическомъ возстановленіи. Для этого ихъ растворяютъ въ 50—75%-ной сѣрной кислотѣ (концентрація мѣняется вмѣстѣ съ веществомъ) и вливаютъ этотъ растворъ въ пористый сосудъ, въ которомъ находится свинцовый катодъ. Этотъ сосудъ ставится въ другой сосудъ съ 20—60%-ной сѣрной кислотой, въ которую погруженъ анодъ. Водородъ, выдѣляющійся на катодѣ, легко возстановляетъ названное соединеніе.

Ксантинъ и его гомологи требуютъ четыре атома водорода и переходятъ въ дезоксисоединенія:

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O;$$

кофеинъ — дезоксикофеинъ

послѣднія представляютъ собой болѣе сильныя основанія, чѣмъ исходныя вещества, обладающія только слабыми основными свойствами.

Замѣчателенъ продуктъ возстановленія мочевой кислоты, которая требуетъ шести атомовъ водорода и переходитъ въ пуронъ:

$$C_5H_4O_3N_4 + 6H = C_5H_8O_2N_4 + H_2O.$$

Кислородный атомъ, находящійся на 6 мѣстѣ, замѣщается водородомъ, при чемъ на этой двойной связи располагаются два водородныхъ атома:

$$\begin{array}{lll} & {}^{6} & \\ {}^{1}NH-CO & & \\ \cdot \quad\quad \cdot & {}^{7} & \\ {}^{2}CO\ {}^{5}C\cdot NH & \diagdown\ {}^{8} & \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot & \quad >CO & \\ {}^{3}NH-C\cdot NH & \diagup & \\ \quad\quad {}^{4}\quad {}^{9} & & \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{lll} & {}^{1} & \\ NH-CH_2 & & \\ \cdot \quad\quad \cdot & & \\ CO\quad CH\cdot NH & \diagdown & \\ & & >CO. \\ \cdot \quad\quad \cdot & & \\ NH-CH\cdot NH & \diagup & \end{array}$$

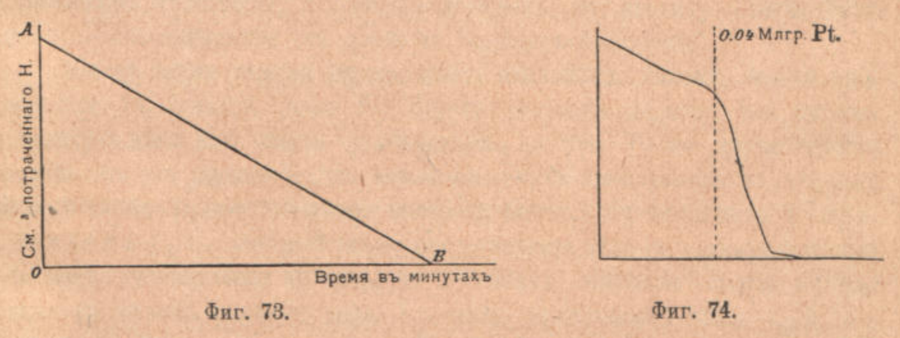
Мочевая кислота. Пуронъ.

Справедливость этого пониманія структуры подтверждается тѣмъ, что пуронъ при нагрѣваніи съ баритовой водой даетъ двѣ частицы CO_2 и слѣдовательно долженъ содержать еще двѣ группы мочевины, чего не было бы, конечно, тогда, если бы были возстановлены карбонильныя группы 2 или 8. Точно такъ же для ксантина и его гомологовъ можно доказать, что карбонильная группа 6 превращается при этомъ пріемѣ возстановленія въ CH_2. Пуронъ настолько же облададаетъ основными, насколько и кислотными свойствами и очень устойчивъ по отношенію къ окислителямъ.

Выходы при этомъ возстановленіи были сначала очень измѣнчивы, не смотря на одинаковыя, съ перваго взгляда, условія опыта; однако Тафелю удалось отыскать причины этого явленія и вполнѣ овладѣть процессомъ.

Онъ затыкалъ пористый сосудъ пробкой, черезъ которую совершенно плотно проходилъ катодъ и газоотводная трубка. Въ той же самой цѣпи былъ включенъ точно такъ же устроенный аппаратъ, въ которомъ находилась только сѣрная кислота безъ пуриновыхъ веществъ. Отъ времени до времени изъ обоихъ аппаратовъ собирался выдѣляющійся въ теченіе минуты водородъ. Разность количества выдѣляющагося водорода представляетъ собой непосредственную мѣру процесса возстановленія за эту минуту, такъ какъ она показываетъ, какое количество водорода потребляется въ процессѣ возстановленія.

Если это отношеніе изобразить графически, откладывая на абсциссахъ время, по истеченіи котораго отбирался водородъ, и на ординатахъ—количества его, то получаютъ фигуру, показанную на рисункѣ 73; въ дѣйствительности при нормаль-



Фиг. 73. Фиг. 74.

номъ теченіи возстановленія количества потребленнаго за единицу времени водорода убываютъ въ томъ же самомъ размѣрѣ, какъ и количества не возстановленныхъ еще производныхъ пурина.

Оказалось, что при подмѣси ничтожныхъ количествъ платиноваго раствора, а также прибавленіе растворовъ мѣдныхъ и другихъ солей понижаетъ потребленіе водорода возстановительнымъ процессомъ сразу почти до 0, такъ что графическое изображеніе послѣдняго выражается фиг. 74 (напр., прибавленіе 0,04 миллигр. платины на 100 кв. сант. поверхности катода).

Отсюда ясно, что ничтожнѣйшей примѣси къ свинцу катода нѣкоторыхъ другихъ металловъ достаточно, чтобы совсѣмъ прекратить электролитическое возстановленіе.

Объясняется это замѣчательное явленіе слѣдующимъ образомъ: если электрическій токъ проходитъ черезъ разбавленную сѣрную кислоту, то водородъ начинаетъ выдѣляться только при опредѣленной разности потенціаловъ на электродахъ (напряженіе на клеммахъ). На платинированныхъ платиновыхъ электродахъ это выдѣленіе водорода происходитъ при наименьшемъ напряженіи нажимовъ, и послѣдніе почти совершенно сходятся съ разностью потенціаловъ на электродахъ, которую теоретически можно ожидать отъ обратимаго водороднокислороднаго элемента съ сѣрной кислотой.

При примѣненіи въ качествѣ катодовъ другихъ металловъ напряженіе на клеммахъ должно достичь большей величины, прежде чѣмъ начнетъ выдѣляться водородъ; этотъ избытокъ напряженія, потребный для выдѣленія водорода называютъ „избыточнымъ напряженіемъ". Оно особенно велико для свинца; какъ только на него осядетъ ничтожнѣйшее количество платины, исчезаетъ избыточное напряженіе, а вмѣстѣ съ нимъ сейчасъ же и способность выдѣляющагося водорода возстановлять производныя пурина. Здѣсь мы имѣемъ болѣе глубокую причину; именно, разностью потенціаловъ регулируется энергія, съ которой могутъ реагировать разряжающіеся іоны; ибо давленіе, подъ которымъ выдѣляется изъ раствора іонъ, зависитъ только отъ разности потенціаловъ. Измѣненіемъ послѣдней можно, какъ выражается Нернстъ, вызывать давленія, величина которыхъ колеблется отъ небольшой дроби одной атмосферы до нѣсколькихъ милліоновъ атмосферъ. Поэтому при помощи катодовъ, на которыхъ существуетъ избыточное напряженіе, возможны возстановленія, которыхъ нельзя произвести ни безъ этого избыточнаго напряженія, ни какимъ-либо другимъ способомъ.

Вторая часть.

Ароматическія соединенія.

Тѣла съ замкнутой цѣпью атомовъ.

Введеніе.

269. Въ первой части мы занимались разсмотрѣніемъ почти исключительно соединеній съ открытой цѣпью атомовъ, и только въ отдѣльныхъ случаяхъ встрѣчались соединенія съ замкнутой цѣпью. Изъ послѣднихъ можно привести, напр. лактоны, ангидриды двуосновныхъ кислотъ и членовъ группы мочевой кислоты. Эти соединенія, замкнутая цѣпь которыхъ легко разрывается, стоятъ по ихъ способамъ образованія и свойствамъ такъ близко къ тѣламъ съ открытой цѣпью атомовъ, что ихъ лучше всего разсматривать вмѣстѣ съ послѣдними.

Однако существуетъ большое количество тѣлъ, замкнутая цѣпь которыхъ въ высшей степени устойчива по отношенію къ различнаго рода химическимъ дѣйствіямъ, и свойства которыхъ во многихъ отношеніяхъ существенно отличаются отъ свойствъ жирныхъ соединеній.

Между этими тѣлами первое мѣсто занимаютъ бензолъ и его производныя. Въ бензолѣ, какъ это будетъ доказано дальше, мы имѣемъ замкнутую цѣпь изъ шести углеродныхъ атомовъ. То же самое нужно сказать объ его производныхъ, *ароматическихъ соединеніяхъ* въ тѣсномъ смыслѣ слова. Присоединеніемъ водорода бензолъ переводится въ гексаметиленъ C_6H_{12}, который также представляетъ тѣло съ замкнутой цѣпью изъ шести углеродныхъ атомовъ, но по своимъ свойствамъ стоитъ гораздо ближе къ тѣламъ жирнаго ряда. Къ нему примыкаютъ тѣла C_nH_{2n} съ замкнутой цѣпью, содержащей отъ 3—6 углеродныхъ атомовъ, обладающія аналогичными свойствами.

Во всѣхъ этихъ тѣлахъ замкнутая цѣпь, *кольцо* образуется только изъ атомовъ *одного и того же* элемента, именно углерода.

Однако извѣстны кольца, въ которыхъ содержатся два или болѣе различныхъ элементовъ, такъ напр. пиридинъ C_5H_5N и его производныя, имѣющія кольцо изъ пяти атомовъ углерода и одного—азота; фур-

фуранъ C_4H_4O имѣетъ кольцо изъ четырехъ атомовъ углерода и одного—кислорода; въ пирролѣ C_4H_5N кольцо состоитъ изъ четырехъ атомовъ углерода и одного—азота; въ тіофенѣ C_4H_4S мы находимъ вмѣстѣ съ четырьмя атомами углерода одинъ атомъ сѣры; кольцо пиразола $C_3H_4N_2$ состоитъ изъ трехъ атомовъ углерода и двухъ—азота, и существуетъ еще много другихъ комбинацій.

Затѣмъ существуютъ еще соединенія съ такъ называемыми соединенными кольцами, т. е. съ двумя замкнутыми цѣпями, которыя являются только въ видѣ отдѣльныхъ представителей. Типомъ такихъ соединеній является нафталинъ $C_{10}H_8$, въ которомъ связаны вмѣстѣ два бензольныхъ кольца. Соединяться между собою могутъ и различныя кольца; напр., въ хинолинѣ C_9H_7N связаны вмѣстѣ кольцо бензола и и пиридина. Такъ какъ извѣстны безчисленныя производныя всѣхъ этихъ соединеній, то ясно, что эта часть органической химіи охватываетъ гораздо большую область, чѣмъ та часть ея, которая трактуетъ соединенія жирнаго ряда.

Но описаніе этихъ производныхъ сильно упрощается предыдущими описаніями первой части, такъ какъ здѣсь мы снова встрѣчаемся со всѣми характерными функціями отдѣльныхъ группъ, функціями спиртовъ, альдегидовъ, кислотъ и т. д., свойства которыхъ мы совершенно исчерпывающимъ образомъ уже разсмотрѣли въ жирномъ рядѣ.

Сначала мы разсмотримъ еще вкратцѣ кольца, состоящія изъ 3—4—5 атомовъ углерода, и затѣмъ уже обратимся къ важнѣйшему представителю соединеній съ замкнутой цѣпью, бензолу и его производнымъ.

Соединенія три- тетра- и пентаметилена.

I. Соединенія триметилена.

270. Триметиленъ получается дѣйствіемъ натрія на бромистый триметиленъ $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Онъ представляетъ собою газъ, превращающійся въ жидкость при 5—6 атмосферахъ давленія, и не тождественъ съ пропиленомъ $CH_2{=}CH \cdot CH_3$, такъ какъ онъ только медленно соединяется съ бромомъ подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта и при этомъ снова даетъ бромистый триметиленъ. На основаніи этого отношенія и его синтеза структурная формула триметилена будетъ: $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$. Триметиленкарбоновая кислота образуется изъ бромистаго этилена и двунатрійималоноваго эфира послѣдующимъ обмыливаніемъ и отщепленіемъ CO_2:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ | \quad\ \ \\ CH_2 \diagup \end{matrix} C(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ | \quad\ \ \\ CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot CO_2H.$$

II. Соединенія тетраметилена.

271. Самъ тетраметиленъ неизвѣстенъ. Производныя его можно получить дѣйствіемъ натрійималоноваго эфира на бромистый триметилъ; такимъ образомъ получается сложный эфиръ дикарбоновой кислоты тетраметилена:

$$\begin{array}{l} CH_2 Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 Br \end{array} + Na_2 C\cdot(CO_2C_2H_5)_2 = H_2C\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{C}}C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

III. Соединенія пентаметилена.

272. При сухой перегонкѣ адипиновокислаго кальція получается кетопроизводное пентаметилена:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \end{array} > Ca = CaCO_3 + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array} > CO.$$

Адипиновокислый кальцій — Кетопентаметиленъ (циклопентанонъ).

Структура этого соединенія становится ясной при его окисленіи, при чемъ получается глутаровая кислота:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CO \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array}.$$

Пентаметиленъ получается изъ циклопентанона при возстановленіи, при чемъ карбонильная группа сначала присоединяетъ два атома водорода и переходитъ въ CHOH. При обработкѣ HJ гидроксильная группа замѣщается іодомъ и, наконецъ, послѣдняя водородомъ:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CO \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CHOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CHJ \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CH_2.$$

Циклопентанъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнія 50°.

Предѣльныя соединенія съ замкнутой углеродной цѣпью кипятъ при болѣе высокой температурѣ и имѣютъ высшій удѣльный вѣсъ съ одной стороны относительно ненасыщенныхъ соединеній, съ которыми они изомерны, и съ другой стороны—по отношенію къ пасыщеннымъ соединеніямъ, содержащимъ па два атома водорода больше.

Ц и к л о п е н т а д і е н ъ. При переработкѣ сырого бензола получаютъ погонъ, изъ котораго можетъ быть выдѣленъ углеводородъ C_5H_6, получившій это названіе. Онъ кипитъ при 41° и легко полимеризуется въ $C_{10}H_{12}$ дициклопентадіенъ. Структура тѣла C_5H_6 должна выражаться формулой:

$$\begin{array}{c} CH-CH \\ \| \quad\; \| \\ CH-CH \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{array},$$

такъ какъ оно присоединяетъ только четыре атома галоида; но такъ какъ оно отличается отъ предѣльнаго углеводорода C_5H_{12} на шесть атомовъ водорода, то обстоятельство, что оно можетъ присоединять только 4, а не 6 одноатомныхъ группъ, объясняется только кольцевымъ строеніемъ молекулы.

Тиле нашелъ, что водородъ группы CH_2 способенъ легко замѣщаться, что онъ приписываетъ близости двухъ двойныхъ связей. Съ кетонами, напр., этотъ углеводородъ подъ дѣйствіемъ щелочей образуетъ очень любопытный продуктъ конденсаціи:

$$C_5H_6 + (CH_3)_2CO = \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \!\!> C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Образующіеся такимъ образомъ углеводороды окрашены въ яркій красный цвѣтъ, тогда какъ почти всѣ углеводороды, по крайней мѣрѣ въ тонкихъ слояхъ, безцвѣтны.

Поэтому Тиле называетъ основное вещество вышеприведеннаго продукта конденсаціи

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \!\!> C = CH_2$$

фульвеномъ. Онъ имѣетъ формулу C_6H_6 и слѣдовательно изомеренъ съ бензоломъ.

По теоріи напряженія Байера (**129**) для образованія три- и тетраметиленныхъ колецъ единицы сродства должны отклониться отъ ихъ естественнаго направленія, такъ какъ только при цѣпи изъ пяти углеродныхъ атомовъ конечныя связи такъ близко стоятъ другъ къ другу, что замыканіе кольца возможно безъ замѣтнаго измѣненія ихъ первоначальнаго направленія. Отсюда слѣдуетъ, что пентаметиленное кольцо должно быть въ высшей степени устойчивымъ, тогда какъ единицы сродства тетра- (и еще болѣе) триметиленнаго кольца, наоборотъ, стремятся занять ихъ первоначальное положеніе и тѣмъ самымъ вызываютъ разрывъ кольца. Эти заключенія вполнѣ подтвердились опытами. Выше было уже упомянуто, что триметиленъ можетъ присоединять бромъ, претерпѣвая разрывъ кольца. Однако же присоединеніе брома происходитъ въ этомъ случаѣ не такъ легко, какъ при наличности двойной связи, напр. въ пропиленѣ. Дѣйствительно, у послѣдняго единицы сродства еще болѣе отклоняются отъ своего первоначальнаго направленія, чѣмъ въ кольцѣ триметилена. Триметиленъ присоединяетъ и другіе реагенты, напр. іодоводородъ. Напротивъ, пентаметиленъ не присоединяетъ брома, и по отношенію азотной и сѣрной кислотъ настолько же устойчивъ, какъ и предѣльный углеводородъ; въ немъ слѣдовательно не наблюдается никакой склонности къ расщепленію кольца.

Въ то же время гексаметиленныя производныя и ароматическіе углеводороды при нагрѣваніи съ іодоводородной кислотой перегруппировываются въ пентаметиленныя производныя.

О гексаметиленныхъ производныхъ (см. п. **368**).

Структурная формула бензола.

273. Между растительными веществами встрѣчаются такія, которыя отличаются своимъ пріятнымъ запахомъ, напр., горькоминдальное масло,

тминъ, толуанскій бальзамъ, бензойная смола, ваниль. Изученіе ихъ показало, что они главнымъ образомъ состоятъ изъ соединеній аналогичнаго характера; они отличаются отъ соединеній жирнаго ряда значительно высшимъ процентнымъ содержаніемъ углерода по отношенію къ количеству другихъ элементовъ. Изъ тминнаго масла получаютъ цимолъ $C_{10}H_{14}$, изъ толуанскаго бальзама—толуолъ C_7H_8, изъ бензойной смолы—бензойную кислоту $C_7H_6O_2$ и т. д. Насыщенныя соединенія съ равнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ имѣютъ формулу $C_{10}H_{22}$, C_7H_{16}, $C_7H_{14}O_2$.

Когда строеніе этихъ соединеній не было еще хорошо извѣстно, они вслѣдствіе ихъ запаха относились къ одной группѣ ароматическихъ соединеній точно такимъ же образомъ, какъ только благодаря одинаковому наружному виду относили обыкновенное масло въ одну группу съ „сурьмянымъ масломъ“ ($SbCl_3$) и какъ еще теперь соединяютъ въ одну группу по сходству нѣкоторыхъ признаковъ вещества съ недостаточно выясненымъ строеніемъ, напр., горькія вещества, растительные алкалоиды и растительные пигменты.

Болѣе обстоятельное изученіе ароматическихъ соединеній показало, что всѣ эти вещества, отнесенныя сначала въ одну группу на основаніи только внѣшнихъ признаковъ, должны разсматриваться, какъ производныя одного и того же углеводорода C_6H_6, бензола, точно такъ же, какъ тѣла жирнаго ряда разсматриваются, какъ производныя метана CH_4. Напр., при окисленіи толуола получается бензойная кислота, кальціевая соль которой при перегонкѣ съ известью даетъ бензолъ. При окисленіи цимола получается двуосновная терефталевая кислота $C_8H_6O_4$, которая при такой же обработкѣ даетъ тоже бензолъ, и т. д.

Когда Кекуле открылъ эти факты, вопросъ о строеніи бензола, этого основного вещества всѣхъ ароматическихъ соединеній, выступилъ на первый планъ. При сравненіи формулы бензола C_6H_6 съ формулой углеводорода съ шестью углеродными атомами изъ параффиноваго ряда, гексана C_6H_{14}, сразу бросается въ глаза меньшее содержаніе водорода въ бензолѣ. Бензолъ содержитъ на 8 атомовъ водорода меньше. Поэтому сначала должно явиться предположеніе, что въ бензолѣ, какъ въ другихъ бѣдныхъ водородомъ соединеніяхъ, напр. C_6H_{12}—гексиленѣ, C_6H_{10}—гексинѣ и т. д. должны существовать многократныя углеродныя связи. Но свойства бензола противорѣчатъ такому допущенію, ибо тѣла съ многократными углеродными связями очень легко присоединяютъ галоиды, легко окисляются и легко реагируютъ съ хамелеономъ и содой, реагентомъ на двойную связь, найденнымъ Байеромъ (**128**). Ни одного изъ этихъ свойствъ бензолъ не имѣетъ. Хотя онъ присоединяетъ галоиды, но очень медленно, тогда какъ вещества съ многократными углеродными связями дѣлаютъ это моментально. Онъ очень устойчивъ по отношенію

къ окислителямъ и не реагируетъ съ хамелеономъ и содой. Отсюда мы должны заключить, что въ бензолѣ нѣтъ многократныхъ связей, и поэтому связь углеродныхъ атомовъ въ немъ должна быть совершенно особаго рода.

Къ тѣмъ же самымъ результатамъ приходятъ и совершенно другимъ путемъ. Байеръ изучалъ соединенія, двуосновныя кислоты и другія, которыя могутъ быть произведены отъ гексаметилена (циклогексана)

$$H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}CH_2$$

обмѣномъ водорода на карбоксилъ. Если у этихъ производныхъ гексаметилена отнять два или четыре атома водорода, то получаются соединенія, имѣющія совершенно тотъ же характеръ, что и вещества съ многократными связями. Если отнять шесть водородныхъ атомовъ, то нужно было бы ожидать соединенія съ еще болѣе сильнымъ ненасыщеннымъ характеромъ; вмѣсто него однако получается производное бензола, которое не имѣетъ ни одного изъ свойствъ вещества съ двойной связью. Послѣ отнятія третьей пары водородныхъ атомовъ проявляются вдругъ свойства, совершенно отличныя отъ тѣхъ, которыми обладало вещество по отнятіи первой и второй пары.

Для выясненія этого совершенно особеннаго рода связи углеродныхъ атомовъ въ бензолѣ, намъ необходимо въ первую голову знать, какъ соединены шесть атомовъ водорода съ атомами углерода. Для этого достаточно знать два факта. Во-первыхъ: *бензолъ не имѣетъ изомерныхъ однозамѣщенныхъ производныхъ*; во-вторыхъ: *двузамѣщенныя производныя бензола могутъ являться въ трехъ изомерныхъ формахъ.* Извѣстенъ, напр., только одинъ монобромбензолъ C_6H_5Br; напротивъ различаются три дибромбензола, обозначаемые приставками орто-, мета-, и пара-.

Изъ перваго факта выясняется равнозначность всѣхъ шести водородныхъ атомовъ, т. е. получается одинъ и тотъ же однозамѣщенный продуктъ, все равно какой бы изъ всѣхъ шести атомовъ водорода ни былъ замѣщенъ.

Для бензола мыслимы три формулы, въ которыхъ атомы водорода являются равнозначными:

$$\text{I. } C_4(CH_3)_2; \quad \text{II. } C_3(CH_2)_3; \quad \text{III. } (CH)_6.$$

Посмотримъ теперь, съ которой изъ этихъ формумъ согласуется второй изъ вышеупомянутыхъ фактовъ. Двузамѣщенный продуктъ по I могъ бы быть:

$$C_4\left\{\begin{matrix}CH_2X\\CH_2X\end{matrix}\right. \quad \text{или} \quad C_4\left\{\begin{matrix}CHX_2\\CH_3\end{matrix}\right. .$$

Большее количество изомеровъ здѣсь невозможно, но такъ какъ эта формула вмѣсто трехъ, наблюдаемыхъ въ дѣйствительности изомеровъ, представляетъ возможными только два, то она должна быть отброшена.

По II были бы возможны:

$$\overset{a}{C_3\left\{\begin{matrix}CHX\\CHX\\CH_2\end{matrix}\right.} \quad \overset{b}{C_3\left\{\begin{matrix}CHX\\CH_2\\CHX\end{matrix}\right.} \quad \overset{c}{C_3\left\{\begin{matrix}CX_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.} \quad \overset{d}{C_3\left\{\begin{matrix}CH_2\\CX_2\\CH_2\end{matrix}\right.},$$

т. е. какъ будто бы четыре изомера. Но если мы при этомъ вспомнимъ о равнозначности водородныхъ атомовъ и скажемъ себѣ, что она можетъ образоваться только тогда, когда группы CH_2 будутъ связаны въ молекулѣ бензола совершенно одинаково, то мы увидимъ, что $a=b$ и $c=d$, т. е, другими словами, что число возможныхъ изомеровъ снова ограничивается двумя. Поэтому должна быть отброшена и эта формула, потому что она противорѣчитъ существованію трехъ изомеровъ двузамѣщенныхъ производныхъ. Такимъ образомъ остается только формула III, *въ которой каждый атомъ углерода связанъ только съ однимъ атомомъ водорода*. Поэтому вопросъ о строеніи бензола сводится къ разрѣшенію задачи,—опредѣлить формулу соединенія C_6H_6, которая удовлетворила бы слѣдующимъ требованіямъ: 1) чтобы всѣ атомы водорода были равноцѣнны; 2) чтобы была возможность трехъ двузамѣщенныхъ производныхъ; 3) чтобы въ ней не было двойныхъ или многократныхъ связей. Послѣ нѣкоторыхъ попытокъ можно видѣть, что открытая углеродная цѣпь не можетъ удовлетворить поставленнымъ требованіямъ, такъ какъ въ ней всегда были бы крайнія и среднія группы CH, откуда необходимо вытекала бы неравноцѣнность водородныхъ атомовъ. Только допущеніе *замкнутой цѣпи шести углеродныхъ атомовъ*:

CH (1)
CH (6) CH (2)
CH (5) CH (3)
CH (4)

даетъ возможность получить равноцѣнность шести атомовъ водорода. Такое расположеніе группъ CH удовлетворяетъ и второму требованію, по-

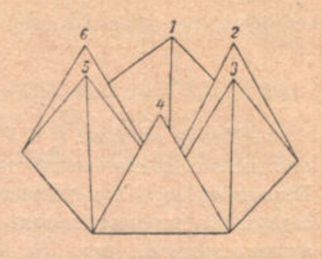
тому что легко видѣгъ, что соединенія $C_6H_4X_2$ 1,2 = 1,6; 1,3 = 1,5 и 1,4 представляютъ три изомера:

Въ этихъ шестиугольныхъ формулахъ три единицы сродства каждаго атома водорода насыщаются двумя сосѣдними углеродными атомами и атомомъ водорода. Относительно четвертой единицы сродства углероднаго атома Армстронгъ и Байеръ выставили гипотезу, которая въ настоящее время является наиболѣе вѣроятной. Они исходятъ изъ того допущенія, что четвертая единица сродства каждаго атома углерода направлена къ центру бензольнаго кольца, что эти единицы сродства поддерживаютъ въ равновѣсіи другъ друга и что ихъ притяженіе обусловливаетъ прочность замкнутой цѣпи. Такимъ образомъ дается центрическая формула бензола:

Такой способъ связи неизвѣстенъ въ жирномъ ряду; особенности, проявляемыя ароматическими соединеніями въ противоположность соединеніямъ жирнаго ряда, могутъ быть отнесены на счетъ этого рода связи. Такимъ образомъ центрическая бензольная формула можетъ не только объяснить изомерію бензольныхъ производныхъ, но она учитываетъ также ихъ особенный ароматическій характеръ.

Хотя эта формула во многихъ отношеніяхъ даетъ представленіе о свойствахъ ароматическихъ соединеній, все же она, какъ и многочисленныя предложенныя до сихъ поръ формулы бензола, не совсѣмъ удовлетворительна. Если представить для центрической формулы расположеніе углеродныхъ атомовъ въ пространствѣ, то мы придемъ къ фиг. 75, которая ясно представляетъ тѣсное расположеніе углеродныхъ

атомовъ, а тѣмъ самымъ дѣлаетъ очевиднымъ и прочность бензольнаго кольца. Противъ этой пространственной формулы можно однако возразить, что именно это тѣсное расположеніе мета- и параводородныхъ атомовъ, точно такъ же какъ и стоящихъ въ ортоположеніи, должно бы дѣлать возможнымъ одновременное замѣщеніе ихъ двуатомнымъ элементомъ или двуатомной группой, чего до сихъ поръ не наблюдалось. Затѣмъ при помощи этой формулы до сихъ поръ не удалось еще найти удовлетворительнаго объясненія того, что производныя бензола съ двумя неодинаковыми группами замѣщенія являются въ двухъ видоизмѣненіяхъ. Точно такъ же пространственныя формулы для нафталина и другихъ конденсированныхъ углеводородовъ, построенныя на основаніи этой формулы, оказываются очень маловѣроятными. Этихъ возраженій нельзя сдѣлать противъ первоначальной формулы Кекуле (фиг. 76), представленной въ пространствѣ фиг. 77. Она считаалсь правильной въ теченіе цѣлаго ряда лѣтъ и не была бы оставлена, если бы противъ нея не были выдвинуты два важныхъ возраженія: во-первыхъ, что въ этой формулѣ два ортоположенія (1 : 2 и 1 : 6) неодинаковы, такъ какъ при одномъ изъ нихъ углеродные атомы связаны простой связью, при другомъ—двойной; во-вторыхъ, что въ формулѣ существуетъ три двойныхъ связи, тогда какъ бензолъ совершенно не имѣетъ характера ненасыщеннаго соединенія. Дѣлались попытки ослабить эти аргументы слѣдующимъ образомъ: первое—допущеніемъ легкаго перемѣщенія двойной связи. Тиле изслѣдовалъ вещества съ двумя расположенными рядомъ двойными связями (134) и нашелъ, что такая система имѣетъ свойства переходить, при присоединеніи двухъ одновалентныхъ атомовъ, въ одну двойную связь, расположенную посрединѣ:



Фиг. 75.

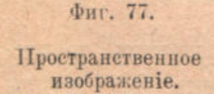
Пространственное изображеніе формулы бензола по Байеру.

CH
HC CH
HC CH
CH

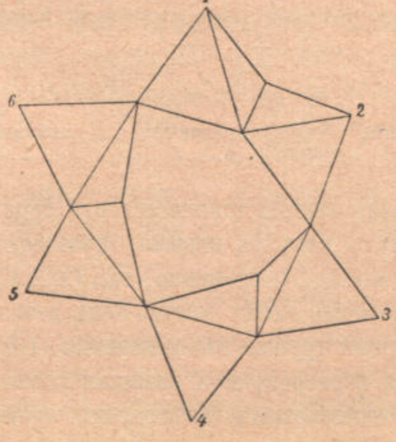
Фиг. 76.
Формула бензола по Кекуле.

$$-CH = CH - CH = CH - + 2X \rightarrow - CHX - CH = CH - CHX -$$

Чтобы объяснить это, Тиле допускалъ, что при двойной связи насыщено


Фиг. 77.

Пространственное изображеніе.





Фиг. 78.
Формула Тиле.

не все сродство, а часть его (остаточное сродство) у атомовъ 1 и 4 остается сво-

боднымъ и напротивъ совершенно насыщается у атомовъ 2 и 3, гдѣ пунктирныя линіи показываютъ „парціальное сродство“:

1 2 3 4
C—C—C—C

Между атомами 2 и 3 образуется такимъ образомъ двойная связь, но она оказывается недѣятельной, такъ какъ присоединеніе происходитъ только на 1 и 4. Если примѣнить эту гипотезу къ формулѣ Кекуле, то оказывается, что въ ней содержатся три неактивныхъ двойныхъ связи и нѣтъ ни одного свободнаго парціальнаго сродства (фиг. 78), чѣмъ могли бы быть объяснены свойства бензола, отклоняющіяся отъ свойствъ другихъ ненасыщенныхъ соединеній.

Номенклатура и изомерія производныхъ бензола.

274. Изомерныя двузамѣщенныя производныя различаются, какъ соединенія орто-, мета- и пара-, или численно обозначаются мѣста присоединенныхъ группъ цыфрами отъ 1 до 6:



1 : 2 = 1 : 6 обозначаетъ орто-, 1 : 3 = 1 : 5 мета- и 1 : 4 пара-положеніе.

Сходство или несходство обѣихъ введенныхъ группъ не мѣняетъ числа изомерныхъ соединеній. При трехъ введенныхъ группахъ число изомеровъ мѣняется, смотря по тому, одинаковы эти группы или нѣтъ. Въ первомъ случаѣ получаются три изомера:



сосѣднія группы 1.2.3 | симметрично 1.2.5 | несимметрично 1.3.4

Если одна введенная группа отличается отъ двухъ другихъ, то число изомеровъ больше, такъ какъ въ первомъ производномъ (гдѣ группы подъ рядъ) (X,У,X = 1 : 2 : 3) изомерно съ (X,X,У = 1 : 2 : 3) и въ асимметричномъ производномъ также могутъ быть изомеры, смотря по тому, стоятъ ли неодинаковыя группы въ положеніи 1,3 или 4. Легко вывести число возможныхъ изомеровъ при разности всѣхъ трехъ введенныхъ группъ. При четырехъ одинаковыхъ введенныхъ группахъ существуетъ такое же количество изомеровъ, какъ и при двухъ (т. е. три), такъ какъ

въ такомъ случаѣ два оставшихся водородныхъ атома могутъ располагаться другъ къ другу въ положеніяхъ орто-, мета- и пара-. Читателю предоставляется самому вывести количество изомеровъ возможныхъ въ другихъ случаяхъ.

Если съ бензольнымъ остаткомъ связанъ предѣльный или какой-нибудь другой радикалъ, какъ въ $C_6H_5 \cdot CH_3$ или $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ и т. д., то говорятъ о боковой цѣпи. Самъ бензольный остатокъ называется ядромъ. Если въ ядро уже введена какая-нибудь группа, то при дальнѣйшемъ введеніи новой группы необходимо опредѣлить положеніе послѣдней по отношенію къ первой, что называется кратко опредѣленіемъ мѣста. Какъ это производится, будетъ указано ниже (**361—365**).

Характерныя свойства ароматическихъ соединеній; синтезъ изъ тѣлъ жирнаго ряда.

275. Насыщенные углеводороды жирнаго ряда не поддаются дѣйствію концентрированныхъ азотной и сѣрной кислотъ, и очень трудно реагируютъ съ окислителями; ихъ галоидныя соединенія очень легко вступаютъ въ реакціи. Во всѣхъ этихъ отношеніяхъ ароматическіе углеводороды отличаются отъ алифатическихъ.

1. Концентрированная азотная кислота очень легко реагируетъ съ ними, образуя нитрогруппу:

$$C_6H_5 \cdot \boxed{H + HO} NO_2 = \underset{\text{нитробензолъ}}{C_6H_5NO_2} + H_2O.$$

Продуктъ этой реакціи долженъ быть названъ нитропроизводнымъ (**74**), такъ какъ онъ можетъ быть возстановленъ въ амидосоединеніе.

2. При обработкѣ концентрированнной сѣрной кислотой ароматическія соединенія даютъ сульфокислоты.

$$C_6H_5 \cdot \boxed{H + HO} SO_3H = \underset{\text{сульфобензоловая к.}}{C_6H_5 \cdot SO_3H} + H_2O.$$

Сѣра сульфогруппы связана съ углероднымъ атомомъ бензольнаго ядра, такъ какъ сульфобензоловая кислота получается также окисленіемъ тіофенола $C_6H_5 \cdot SH$:

$$C_6H_5 \cdot SH \rightarrow C_6C_5 \cdot SO_3H.$$

3. Ароматическіе углеводороды съ боковыми цѣпями легко окисляются въ кислоты, при чемъ обыкновенно отпадаетъ вся боковая цѣпь за исключеніемъ непосредственно связаннаго съ ядромъ углероднаго атома, который переходитъ въ карбоксилъ.

4. Въ хлор- и бромбензолѣ галоиды такъ прочно связаны съ фениломъ (т. е. группой C_6H_5), что эти соединенія почти совсѣмъ неспособны къ реакціямъ двойного замѣщенія (съ алкоголятами, солями и т. д.).

---

276. Извѣстны различныя образованія ароматическихъ соединеній изъ алифатическихъ и наоборотъ, о чемъ говорилось въ отдѣлѣ о гидроароматическихъ соединеніяхъ п. п. **368—373**. Можно привести нѣсколько примѣровъ:

1. При пропусканіи паровъ летучихъ жирныхъ тѣлъ черезъ раскаленныя докрасна трубки наряду съ другими соединеніями получаются и ароматическія. Особенно легко при этихъ условіяхъ въ бензолъ превращается ацетиленъ. Наоборотъ пары бензола при пропусканіи черезъ раскаленныя трубки даютъ ацетиленъ. Обѣ реакціи вслѣдствіе этого идутъ не полно.

2. Ацетонъ при дѣйствіи сѣрной кислоты переходитъ въ мезитиленъ (триметилбензолъ 1,3,5,):

$$3\ C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Точно такъ же и другіе кетоны аналогичнымъ образомъ конденсируются въ ароматическіе углеводороды.

Ароматическіе углеводороды съ предѣльными боковыми цѣпями.

Фабрикація свѣтильнаго газа и ея побочные продукты; каменноугольная смола.

277. Сырымъ матеріаломъ для полученія ароматическихъ углеводородовъ служитъ каменноугольная смола. Она получается, какъ побочный продуктъ, при добываніи свѣтильнаго газа на газовыхъ заводахъ.

Такъ какъ при производствѣ свѣтильнаго газа получаются еще другія важныя исходныя вещества для техническаго полученія органическихъ препаратовъ, то о немъ нужно сказать нѣсколько словъ.

Исходнымъ матеріаломъ служитъ каменный уголь; онъ нагрѣвается въ шамотныхъ овальныхъ ретортахъ постепенно все сильнѣе, подъ конецъ до краснаго каленія, при чемъ выходъ газовъ и паровъ изъ реторты производится посредствомъ эксгаустора. Въ ретортахъ въ видѣ твердаго остатка остается коксъ, который употребляется въ видѣ топлива и въ металлургическихъ процессахъ.

Дестиллятъ состоитъ изъ трехъ главныхъ частей, отдѣляемыхъ другъ отъ друга посредствомъ особыхъ аппаратовъ. Части эти: 1) газы (свѣтильный газъ); 2) газовая вода, которая содержитъ амміакъ и другія основныя вещества (пиридиновыя основанія); 3) смола.

Смола представляетъ густую черную (вслѣдствіе плавающихъ въ ней частичекъ угля) жидкость съ своеобразнымъ запахомъ, представляющую собою очень сложную смѣсь; она содержитъ индифферентныя, кислыя и основныя вещества. Первыми являются главнымъ образомъ углеводороды; между ними преобладаютъ ароматическія соединенія. Въ смолѣ содержатся 5—10% нафталина и 1—1½% бензола + толуола.

Изъ кислыхъ составныхъ частей смолы преобладающее мѣсто принадлежитъ карболовой кислотѣ. Основныхъ веществъ содержится только незначительное количество.

Раздѣленіе составныхъ частей смолы въ техникѣ производится отчасти химическимъ путемъ, отчасти—перегонкой. Смола сначала подвергается простой перегонкѣ. Большая часть смолы не перегоняется безъ разложенія и остается въ видѣ твердой черной массы въ перегонномъ аппаратѣ; это *пекъ*. Дестиллятъ обрабатывается сначала щелокомъ (для удаленія карболовой кислоты), а затѣмъ кислотой (для удаленія основныхъ веществъ). Остатокъ перегоняется; при этомъ получаютъ обыкновенно слѣдующія фракціи:

1. *легкое масло*, переходящее до 170°;
2. *карболовое масло*, перегоняющееся между 170—230°;
3. *тяжелое или креозотное масло*, между 230—270°;
4. *антраценовое масло*, переходящее выше 270°.

Легкое масло содержитъ бензолъ и его гомологи. Они могутъ быть раздѣлены фракціонной перегонкой. Въ этомъ легкомъ маслѣ содержится только ограниченное число гомологовъ, преимущественно *толуолъ* (метилбензолъ) и *ксилолъ* (диметилбензолъ).

Способы образованія ароматическихъ углеводородовъ.

278. 1) Синтезъ *Фиттига*: дѣйствуютъ натріемъ на смѣсь бромбензола (или вообще бромированнаго въ ядрѣ углеводорода) и іодистаго или бромистаго производнаго предѣльнаго углеводорода:

$$C_6H_5|Br + J|C_2H_5 \quad +Na \;\; Na \rightarrow \underset{\text{этилбензолъ}}{C_6H_5—C_2H_5}.$$

Реакція аналогична упомянутой въ жирномъ ряду реакціи *Вурца* (**31**).

Здѣсь въ видѣ побочныхъ продуктовъ получаются между прочимъ дифенилъ $C_6H_5—C_6H_5$ и удвоенное предѣльное соединеніе. Но вмѣстѣ съ тѣмъ реакція протекаетъ главнымъ образомъ по вышеописанной схемѣ. Выходъ алкилбензола особенно хорошъ при высшихъ нормальнопервичныхъ іодистыхъ производныхъ предѣльныхъ угледодородовъ.

2) Синтезъ *Фриделя* и *Крафтса*, который является характернымъ для ароматическаго ряда, основанъ на своеобразномъ дѣйствіи хлор-

наго алюминія (полученіе см. „Неорг. Хим.“, п. **285**). Если прибавить послѣдняго къ смѣси ароматическаго углеводорода и хлоропроизводнаго предѣльнаго углеводорода, то выдѣляется хлороводородъ и получается алкилированное въ ядрѣ соединеніе:

$$C_6H_5|\overline{H + Cl}|CH_3 = HCl + C_6H_5 \cdot CH_3.$$

Слѣдовательно, хлорный алюминій дѣйствуетъ здѣсь повидимому контактно.

Реакція обыкновенно не останавливается послѣ введенія одной алкильной группы; напротивъ, наряду съ монозамѣщенными производными получаются также и высшіе гомологи, которые должны быть отдѣлены фракціонной перегонкой.

Затѣмъ рядомъ съ построеніемъ новаго соединенія наблюдается разрушеніе идущихъ въ реакцію углеводородовъ. При обработкѣ, напр., толуола $C_6H_5 \cdot CH_3$ хлорнымъ алюминіемъ получаютъ съ одной стороны бензолъ C_6H_6, а съ другой—ксилолъ $C_6H_4(CH_3)_2$. Значитъ, здѣсь происходитъ перемѣщеніе алкильныхъ группъ одного углеводорода въ другой. Въ ароматическихъ углеводородахъ съ нѣсколькими боковыми цѣпями это можно произвести при помощи концентрированной сѣрной кислоты.

3) Аналогично насыщеннымъ углеводородамъ и ароматическіе могутъ быть получены при перегонкѣ кальціевыхъ солей ароматическихъ кислотъ съ натристой известью:

$$C_6H_5 \cdot |\overline{CO_2\,ca + ca \cdot O}|H = C_6H_6 + CaCO_3.$$

4) Бензолъ и его гомологи могутъ быть возстановлены изъ соотвѣтствующихъ сульфокислотъ нагрѣваніемъ съ сѣрной или соляной кислотами. Это отщепленіе сульфогруппы можетъ быть произведено пропусканіемъ перегрѣтаго пара:

$$C_6H_3(CH_3)_2|\overline{SO_3H + HO}|H = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

Этотъ методъ примѣняется для отдѣленія ароматическихъ углеводородовъ отъ параффиновъ. Если такую смѣсь нагрѣвать съ концентрированной сѣрной кислотой, то только первые превращаются въ сульфокислоты, тогда какъ послѣдніе остаются неизмѣненными и вслѣдствіе своей нерастворимости могутъ быть механически отдѣлены отъ растворимыхъ въ водѣ сульфокислотъ.

Такъ какъ ароматическіе углеводороды имѣютъ неодинаковую способность къ образованію сульфокислотъ, то этотъ способъ можетъ быть также примѣненъ для отдѣленія ихъ другъ отъ друга (**279**).

5) Нагрѣваніемъ спирта, ароматическаго углеводорода и хлористаго цинка до 270—300°. Послѣдній дѣйствуетъ при этомъ какъ водоотнимающее средство:

$$C_6H_5|\overline{H + HO}| \cdot C_5H_{11} = C_6H_5 \cdot C_5H_{11} + H_2O.$$

Физическія свойства.

279. Ароматическіе углеводороды съ предѣльными боковыми цѣпями представляютъ собою при обыкновенной температурѣ по большей части безцвѣтныя жидкости съ сильнымъ лучепреломленіемъ и своеобразнымъ запахомъ. Съ водой они не смѣшиваются, а только съ крѣпкимъ спиртомъ. Ниже приведены нѣкоторыя изъ ихъ физическихъ свойствъ:

Названіе	Формула	Точка кипѣнія	Удѣльный вѣсъ
Бензолъ	C_6H_6	80,4°	0,874 (20°)
Толуолъ	$C_6H_5 \cdot CH_3$	110°	0,869 (16°)
m-Ксилолъ	$C_6H_4(CH_3)_2$	139°	0,881 (0°)
Мезитиленъ	$C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5)	164°	0,865 (14°)
Этилбензолъ	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	136°	0,883 (0°)
Изопропилбензолъ (кумолъ) . . .	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$	153°	0,866 (16°)
р-Метилизопропилбензолъ (цимолъ)	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3)_2$	175°	0,856 (20°)

Отдѣльные члены.

280. Бензолъ C_6H_6 былъ открытъ Фарадеемъ въ 1825 году въ жидкости, полученной сжатіемъ свѣтильнаго газа; онъ плавится при + 5,4°.

Если растворять въ бензолѣ спирты, фенолы или алифатическія кислоты и опредѣлять пониженіе точки замерзанія, которое они производятъ, то часто находятъ, что они въ этомъ растворѣ обладаютъ молекулярнымъ вѣсомъ вдвое большимъ приписываемаго имъ. Другія тѣла, которыя не имѣютъ гидроксильныхъ группъ, напротивъ показываютъ нормальное пониженіе точки замерзанія.

Вообще образованіе двойныхъ и болѣе сложныхъ молекулъ въ растворахъ очень сильно зависитъ отъ природы растворителя. Кромѣ бензола и другихъ углеводородовъ, уксусная и муравьиная кислоты также обусловливаютъ образованіе комплексовъ молекулъ. Поэтому опредѣленія молекулярнаго вѣса въ этихъ жидкостяхъ не даютъ безусловно вѣрныхъ результатовъ.

Ксилолъ (диметилбензолъ) встрѣчается въ трехъ изомерахъ; метаксилолъ составляетъ главную составную часть (70—85%) ксилола, получаемаго изъ каменноугольной смолы.

Эти три изомера обладаютъ точками кипѣнія, лежащими очень близко другъ къ другу (о-ксилолъ 142°, m-ксилолъ 139°, р-ксилолъ 138°); поэтому ихъ отдѣленіе другъ отъ друга не можетъ быть произведено фракціонной перегонкой. Этого достигаютъ при помощи ихъ сульфокислотъ. При обработкѣ сѣрной кислотой при обыкновенной температурѣ въ растворъ переходятъ только мета- и ортоксилолъ (въ видѣ сульфокислотъ), тогда какъ параксилолъ остается неизмѣненнымъ. Сульфокислоты мета- и орто- отдѣляются другъ отъ друга дробной кристаллизаціей ихъ натріевыхъ солей, такъ какъ ортосоль выкристаллизовывается раньше.

Цимолъ, или p-метилизопропилбензолъ $C_6H_4\begin{matrix}CH\cdot(CH_3)_2 & 1\\ CH_3 & 4\end{matrix}$, стоитъ въ близкомъ родствѣ съ терпенами $C_{10}H_{16}$ и камфорой $C_{10}H_{16}O$, изъ которыхъ онъ можетъ быть полученъ различнымъ способомъ. Онъ находится также въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ, напр. тминномъ, тиміановомъ, эвкалиптовомъ и т. д.

Однозамѣщенныя производныя ароматическихъ углеводородовъ.

I. Моносульфокислоты.

281. Полученіе этихъ соединеній было уже описано въ п. **275**: они получаются дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты на ароматическія соединенія. Легко растворимыя въ водѣ баріевыя и кальціевыя соли сульфокислотъ дѣлаютъ возможнымъ отдѣленіе ихъ отъ излишней сѣрной кислоты, что производится тѣмъ же самымъ способомъ, какъ и отдѣленіе этилосѣрной кислоты отъ сѣрной (**60**). Другой способъ состоитъ въ томъ, что къ концентрированному раствору смѣси сѣрной кислоты и сульфокислоты прибавляютъ до насыщенія поваренной соли, при чемъ выдѣляется въ видѣ осадка натріевая солъ сульфокислоты; раствореніемъ ея въ водѣ, прибавленіемъ вычисленнаго количества минеральной кислоты и взбалтываніемъ съ эфиромъ получается свободная сульфокислота.

Свободныя сульфокислоты представляютъ собой безцвѣтныя кристаллическія тѣла, въ большинствѣ случаевъ гигроскопическія и очень легко растворимыя въ водѣ. Какъ уже было упомянуто въ п. **278**,4, изъ нихъ при обработкѣ перегрѣтымъ водянымъ паромъ или соляной кислотой при высокой температурѣ получаются ароматическіе углеводороды.

Соли сульфокислотъ по большей части хорошо кристаллизуются и могутъ служить для очистки.

При обработкѣ PCl_5 изъ нихъ получаются хлорангидриды сульфокислотъ:

$$C_6H_5\cdot SO_2OH \rightarrow C_6H_5\cdot SO_2Cl.$$

По отношенію къ холодной водѣ эти сульфохлорангидриды очень устойчивы; только чрезвычайно медленно образуютъ они съ водою опять сульфокислоты. При обработкѣ хлорангидридовъ углекислымъ аммоніемъ получаются сульфамиды:

$$C_6H_5\cdot SO_2Cl \rightarrow C_6H_5\cdot SO_2NH_2.$$

Послѣдніе представляютъ собою хорошо кристаллизующіяся соединенія, которыя опредѣленіемъ ихъ точки плавленія оказываютъ часто хорошія услуги для опредѣленія ароматическихъ углеводородовъ. Вслѣдствіе сильно отрицательнаго характера группы $C_6H_5\cdot SO_2$—водородные атомы

группы NH_2 способны замѣщаться металломъ. Вслѣдствіе этого сульфамиды растворимы въ щелочахъ.

При дальнѣйшемъ возстановленіи сульфокислотъ получаются тіофенолы $C_6H_5 \cdot SH$, которые окисленіемъ могутъ быть снова переведены въ сульфокислоты.

II. Одногалоидныя производныя.

282. Вслѣдствіе равнозначности (равноцѣнности) водородныхъ атомовъ бензола неизвѣстно изомерныхъ моногалоидныхъ его производныхъ. Но изъ толуола $C_6H_5 \cdot CH_3$ можно произвести орто-, мета- и парагалоиднопроизводныя, а точно такъ же такія, въ которыхъ галоидъ находится въ боковой цѣпи. Такъ какъ водородные атомы боковой цѣпи не одного рода съ водородными атомами ядра, то между галоидопроизводными, въ которыхъ галоидъ входитъ въ боковую цѣпь, и галоидопроизводными, гдѣ галоидъ находится въ ядрѣ, должна существовать разница, что подтверждается и опытомъ. Если мы разсмотримъ сначала монохлорбензолъ, то увидимъ, что атомъ хлора его въ высшей степени трудно вступаетъ въ реакціи. Хлорбензолъ можно нагрѣвать съ ѣдкими щелочами, съ сульфгидратомъ калія, съ ціанистымъ каліемъ, амміакомъ и т. д., и галоидъ все же не вступаетъ въ реакцію. Это происходитъ только при особенно энергичномъ воздѣйствіи, напр. при дѣйствіи метилата натрія при 220°.

По всѣмъ вѣроятіямъ галоидъ вслѣдствіе его связи въ ядрѣ обладаетъ здѣсь совершенно другими функціями, чѣмъ въ цѣпи галоидопроизводныхъ жирнаго ряда.

Одинъ изъ немногихъ случаевъ, гдѣ происходитъ замѣщеніе, представляетъ собою синтезъ Фиттига. Замѣчательно, что магній дѣйствуетъ на бромбензолъ въ эфирномъ растворѣ такъ же, какъ на галоидопроизводныя предѣльныхъ углеводородовъ (**82**). Въ растворѣ получается соединеніе C_6H_5MgBr, съ помощью котораго получаются третичные спирты съ группой C_6H_5 точно такимъ же образомъ (**111**), какъ и въ жирномъ ряду.

Въ рѣзкой противоположности съ только что описанными фактами находятся свойства соединенія C_7H_7Cl, которыя получаются при пропусканіи хлора въ кипящій толуолъ. Хлоръ этого соединенія, получившаго названіе хлористаго бензила, реагируетъ съ ѣдкими щелочами, амміакомъ, ціанистымъ каліемъ и солями серебра такъ же легко, какъ галоидъ галоидопроизводныхъ жирнаго ряда. Дѣйствительно, онъ содержится здѣсь не въ ядрѣ, а въ боковой цѣпи. Хлористый бензилъ имѣетъ формулу $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, такъ какъ если его подвергнуть окисленію, то получается не содержащая хлора кислота, бензойная $C_6H_5 \cdot COOH$. Формула $C_6H_5CH_2Cl$ показываетъ, почему галоидъ обладаетъ здѣсь точно такой же функціей, какъ въ тѣлѣ жирнаго ряда: это тѣло можно представлять себѣ, какъ хлористый метилъ, въ которомъ 1 атомъ водорода замѣщенъ фениломъ; т. е. оно дѣйствительно представляетъ собою жирное тѣло. Оба рода галоидопроизвод-

ныхъ существенно различаются другъ отъ друга по своимъ внѣшнимъ свойствамъ. Соединенія съ галоидомъ въ ядрѣ обладаютъ слабымъ пріятнымъ запахомъ, тогда какъ замѣщенныя въ боковой цѣпи по большей части имѣютъ рѣзкій, раздражающій запахъ.

Что сказано здѣсь о галоидопроизводныхъ, а именно, что изомеры отличаются другъ отъ друга, смотря по тому замѣщены ли они въ ядрѣ или въ боковой цѣпи, приложимо ко всѣмъ вообще производнымъ ароматическихъ углеводородовъ. Въ первомъ случаѣ производныя обладаютъ особеннымъ характеромъ, а во второмъ—общими свойствами соединеній жирнаго ряда.

Способы образованія. Отдѣльные члены.

283. Хлоръ и бромъ можно ввести прямо въ ароматическій углеводородъ; іодъ дѣйствуетъ только въ присутствіи окислителя (іодноватая кислота для удаленія получающагося HJ), но все же это замѣщеніе производится по большей части окольнымъ путемъ (**313**, 4). Войдетъ ли галоидъ въ ядро, или въ боковую цѣпь, зависитъ главнымъ образомъ отъ условій, при которыхъ дѣйствуютъ хлоръ или бромъ. Обстоятельства эти слѣдующія:

1. Температура. При болѣе низкой температурѣ галоидъ входитъ въ ядро, при высокой—въ боковую цѣпь. Если дѣйствовать, напр., хлоромъ при обыкновенной температурѣ на толуолъ, то прежде всего получается въ присутствіи вещества, переносящаго галоидъ ($FeCl_3$) орто- и парахлортолуолъ. Если же хлоръ или бромъ ввести въ кипящій толуолъ (110°), то образуется почти исключительно хлористый (или бромистый) бензилъ ($C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CH_2Br$).

2. Присутствіе передатчиковъ галоидовъ, напр. $AlCl_3$ или $FeCl_3$; они дѣйствуютъ такъ, что и при высокой температурѣ хлоръ входитъ только въ ядро.

3. Солнечный свѣтъ. Если углеводородъ вмѣстѣ съ галоидомъ подвергнуть дѣйствію прямого солнечнаго свѣта, то хлоръ или бромъ при обыкновенной температурѣ, даже при 0°, входятъ исключительно въ боковую цѣпь. Этилбензолъ, напр., не вступаетъ въ реакцію съ бромомъ въ темнотѣ (при низкой температурѣ), тогда какъ на прямомъ солнечномъ свѣтѣ быстро получается $C_6H_5CHBr \cdot CH_3$.

Монохлорбензолъ C_6H_5Cl представляетъ собою безцвѣтную жидкость, кипящую безъ разложенія при 132° и имѣющую удѣльный вѣсъ 1,106 при 10°.— Монобромбензолъ кипитъ при 157°; уд. вѣсъ 1,491 при 20°. — Моноіодбензолъ кипитъ при 188°; уд. вѣсъ 1,861 при 0°.

Хлористый бензилъ $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, которая, особенно при нагрѣваніи, распространяетъ рѣзкій запахъ; онъ кипитъ при 178° и обладаетъ при 15° уд. вѣсомъ 1,113. Если его нагрѣть съ іодистымъ каліемъ, то получается іодистый бензилъ, который плавится при 24°, разлагается при кипяченіи и обладаетъ невыносимо рѣзкимъ, вызывающимъ слезы запахомъ.

Іодбензолъ и другія соединенія, содержащія іодъ въ ядрѣ, обладаютъ свойствомъ присоединять два атома хлора и образовать хлороіодистыя производныя типа $C_6N_5JCl_2$, изъ которыхъ при настаиваніи съ ѣдкими щелочами получаются желтыя амофрныя тѣла, называемыя іодозосоединеніями. Іодозобензолъ, напр., имѣетъ составъ $C_6H_5 \cdot JO$. Іодозосоединенія при нагрѣваніи, а также при окисленіи хлорною известью переводятся въ іодосоединенія:

$$\underset{\text{Іодозобензолъ}}{2C_6H_5JO} = C_6H_6 + \underset{\text{Іодобензолъ.}}{C_6H_5JO_2}; \qquad C_6H_5JO + O = C_6H_5JO_2.$$

Іодобензолъ представляетъ собой кристаллическое тѣло и взрываетъ при нагрѣваніи.

Легкій переходъ этихъ тѣлъ обратно въ іодбензолъ говоритъ за вышеприведенную структуру. Іодозобензолъ, напр., можно перевести въ іодбензолъ дѣйствіемъ іодистаго калія. Іодобензолъ переводится въ іодбензолъ дѣйствіемъ перекиси водорода, при чемъ выдѣляется кислородъ. Если бы кислородъ въ этихъ соединеніяхъ были связанъ съ бензольнымъ ядромъ, то такой легкій переходъ въ іодбензолъ былъ бы немыслимъ.

III. Одноатомные фенолы и ароматическіе спирты.

284. Въ гидроксильныхъ соединеніяхъ ароматическихъ углеводородовъ, смотря по тому, находится ли гидроксилъ въ ядрѣ или въ боковой цѣпи, мы снова встрѣчаемъ тѣ же характерныя различія, которыя были указаны въ п. **282** для галоидопроизводныхъ. Такъ, напр., въ фенолѣ C_6H_5OH, гидроксилъ котораго находится въ ядрѣ, ясно выступаютъ функціи этой группы, тогда какъ у соединеній въ родѣ бензиловаго спирта $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, (структура котораго дается окисленіемъ его въ бензойную кислоту), мы главнымъ образомъ встрѣчаемся съ свойствами жирныхъ тѣлъ. Фенолъ и нѣкоторые изъ его гомологовъ (крезолъ и т. д.) находятся въ каменноугольной смолѣ, при фракціонной перегонкѣ которой они собираются въ карболовомъ и креозотномъ маслахъ. Изъ этихъ погоновъ ихъ получаютъ взбалтываніемъ съ ѣдкими щелочами, которыя растворяютъ фенолы, тогда какъ углеводороды остаются нерастворенными. Изъ щелочныхъ растворовъ фенолы выдѣляются сѣрной кислотой и затѣмъ отдѣляются другъ отъ друга фракціонной перегонкой. Такимъ образомъ вообще получаются громадныя количества поступающаго въ продажу фенола.

Фенолъ и его гомологи могутъ быть получены слѣдующими способами:

1. Плавленіемъ солей сульфокислотъ съ ѣдкими щелочами:

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + 2KOH = C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на ароматическіе амины, реакція, аналогичная образованію спиртовъ жирнаго ряда (**72**); но тогда какъ изъ предѣльнаго амина сейчасъ же получается спиртъ, здѣсь получаются очень важныя промежуточныя соединенія, діазосоединенія, которыя можно получить въ свободномъ видѣ.

3. Фенолъ образуется при дѣйствіи кислорода на бензолъ въ присутствіи хлорнаго алюминія.

Свойства. Отдѣльные члены.

285. Фенолы могутъ быть до нѣкоторой степени сравниваемы съ третичными спиртами, такъ какъ и въ нихъ гидроксильная группа связана съ углеводороднымъ атомомъ, который въ свою очередь находится въ связи съ тремя другими; только въ фенолахъ одна изъ этихъ связей особеннаго рода (**273**). Поэтому они не могутъ быть окислены въ альдегиды, кетоны или кислоты съ равнымъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, какъ и третичные спирты. Дѣйствительно, у феноловъ мы находимъ большую часть спиртовыхъ функцій жирнаго ряда; такъ напр., они способны образовывать эфиры при дѣйствіи предѣльнаго галоиднаго производнаго на ихъ натріевыя соединенія. Затѣмъ они даютъ сложные эфиры, напр., съ хлористымъ ацетиломъ—уксусный эфиръ; дѣйствіемъ PCl_5 группа OH, хотя и не такъ гладко, какъ въ жирномъ ряду, можетъ быть замѣнена Cl. Кромѣ этихъ спиртовыхъ функцій, фенолы обладаютъ еще особенными свойствами, которыя обусловливаются ихъ болѣе сильнымъ кислотнымъ характеромъ. Мы видѣли, что при выдѣленіи феноловъ изъ карболоваго масла они растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ; при этомъ получаются феноляты, напр. $C_6H_5 \cdot ONa$. Спирты жирнаго ряда обладаютъ этими свойствами не въ такой степени; тѣ, которые нерастворимы въ водѣ, нерастворимы также и въ ѣдкихъ щелочахъ и даютъ алкоголяты только при обработкѣ щелочными металлами. Эти болѣе сильныя кислотныя свойства феноловъ могутъ обусловливаться только фенильной группой; *слѣдовательно, она имѣетъ болѣе сильный отрицательный характеръ, чѣмъ предѣльный радикалъ.* Кромѣ того фенолы, разсматриваемые сами по себѣ, оказываются только слабыми кислотами; ихъ водный растворъ только слабо проводитъ электрическій токъ и феноляты разлагаются уже углекислотой.

Значитъ, дѣйствіе фенильной группы на свойства гидроксила очень ясно; наоборотъ, дѣйствіе оказываемое гидроксильной группой на бензольное ядро, не менѣе велико. Остальные водородные атомы его замѣщаются теперь гораздо легче. Тогда какъ бензолъ реагируетъ съ бромомъ при обыкновенной температурѣ только очень медленно, фенолъ въ водномъ растворѣ тотчасъ же даетъ съ бромной водой осадокъ трибромфенола—реакція, протекающая такъ полно, что она можетъ служить для количественнаго опредѣленія фенола. Тогда какъ для превращенія бензола въ нитробензолъ приходится пользоваться концентрированной азотной кислотой, фенолъ уже при обработкѣ разбавленной азотной кислотой даетъ нитрофенолъ. Окислители также легче дѣйствуютъ на

фенолы, чѣмъ на ароматическіе углеводороды. Характернымъ для фенола является появленіе фіолетоваго окрашиванія при прибавленіи къ его водному раствору хлорнаго желѣза.

Перегонкой надъ цинковой пылью фенолы возстановляются въ соотвѣтствующіе углеводороды.

286. Фенолъ, обыкновенно называемый карболовой кислотой, представляетъ собой безцвѣтную кристаллическую массу, состоящую изъ длинныхъ иглъ. Онъ плавится при 39,6°, кипитъ при 181° и обладаетъ характернымъ запахомъ. Благодаря своимъ антисептическимъ свойствамъ онъ раньше примѣнялся въ хирургіи, но со времени введенія асептики былъ вытѣсненъ крезолами и сулемой ($HgCl_2$). Фенолъ растворяется при 16° въ 15-ти частяхъ воды и наоборотъ можетъ самъ растворять воду. Вслѣдствіе малаго молекулярнаго вѣса воды и сильнаго молекулярнаго пониженія точки замерзанія фенола (=75) достаточно нѣсколько % воды, чтобы держать его въ жидкомъ состояніи при обыкновенной температурѣ, такъ какъ изъ уравненія $AM=75$, въ которомъ M представляетъ собой молекулярный вѣсъ воды (=18), слѣдуетъ что A, т. е. пониженіе точки замерзанія, въ присутствіи 1% воды достигаетъ уже 4,2°.

Гидрокситолуолы $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ носятъ названіе крезоловъ. Они содержатся въ каменноугольной смолѣ, но по большей части приготовляются изъ соотвѣтствующихъ амидосоединеній или сульфокислотъ. При окисленіи они разлагаются нацѣло; но если водородный атомъ гидроксильной группы замѣстить предѣльнымъ углеводородомъ или ацетиломъ, то они, какъ и самъ толуолъ, могутъ окисляться въ соотвѣтствующія кислоты. Съ бромной водой крезолы реагируютъ, какъ фенолъ. О паракрезолѣ $CH_3 \langle \bigcirc \rangle OH$ нужно еще замѣтить, что онъ содержится въ продуктахъ гніенія бѣлковыхъ веществъ.

Тимолъ, примѣняющійся, какъ антисептическое средство для полосканія рта, а также для обеззараживанія ранъ, представляетъ собою оксицимолъ:

$$\underset{1}{C_6H_3 \cdot CH_3} \cdot \underset{3}{OH} \cdot \underset{4}{CH(CH_3)_2}.$$

Въ мочѣ содержатся сѣрнокислые эфиры сѣрной кислоты (называемые часто въ медицинской литературѣ „парными сѣрными кислотами"). Они образуются при гніеніи бѣлковъ въ кишкахъ, такъ какъ ихъ количество возрастаетъ вмѣстѣ съ интенсивностью этого процесса.

Ароматическіе спирты.

287. Какъ типъ этого рода соединеній можно описать бензиловый спиртъ $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, который обладаетъ почти всѣми свойствами предѣльнаго спирта. Его получаютъ дѣйствіемъ уксуснокислаго калія на

хлористый бензилъ и послѣдующимъ обмыливаніемъ полученнаго уксуснокислаго производнаго. Онъ легко реагируетъ съ PCl_5, снова образуя хлористый бензилъ; онъ образуетъ эфиры, простые и сложные, окисляется, какъ первичный спиртъ, въ соотвѣтствующій альдегидъ, бензальдегидъ, а при дальнѣйшемъ окисленіи—въ бензойную кислоту. Отъ предѣльныхъ спиртовъ онъ отличается только своимъ отношеніемъ къ сѣрной кислотѣ, подъ дѣйствіемъ которой онъ осмоляется, тогда какъ изъ нихъ получаются эфиры или олефины. Свойствъ фенола бензиловый спиртъ не проявляетъ: онъ не растворимъ въ ѣдкихъ щелочахъ и съ хлорнымъ желѣзомъ не даетъ характернаго окрашиванія феноловъ.

Бензиловый спиртъ представляетъ собой труднорастворимую въ водѣ жидкость, кипитъ при 206° и обладаетъ слабымъ запахомъ.

Тіофенолъ $C_6H_5 \cdot SH$ (точка кипѣнія 172,5°) можно получить нагрѣваніемъ фенола съ пятисѣрнистымъ фосфоромъ P_2S_5 или возстановленіемъ сульфобензоловой кислоты, которая для этой цѣли должна быть сначала переведена въ ея хлорангидридъ.

Сѣрнистыя соединенія, аналогичныя описаннымъ въ жирномъ ряду (**67**), какъ тіоэфиры, сульфоны, сульфоновыя кислоты и т. д., извѣстны также и въ ароматическомъ ряду.

Эфиры.

288. Изъ нихъ можно различать смѣшанные жирноароматическіе эфиры, какъ $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, анизолъ, и чистоароматическіе эфиры, какъ $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, фениловый эфиръ. О полученіи первыхъ однажды уже упоминалось: дѣйствіе предѣльныхъ галоидопроизводныхъ на феноляты:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot \boxed{Na + J} C_2H_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + NaJ.$$

Чистоароматическіе эфиры вслѣдствіе большой инертности галоида, заключеннаго въ бензольномъ ядрѣ, не могутъ быть получены этимъ способомъ (**283**).

Фениловый эфиръ получаютъ нагрѣваніемъ фенола съ водоотнимающимъ средствомъ, какъ хлористый цинкъ или хлорный алюминій:

$$C_6H_5 \boxed{OH + H} OC_6H_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Эфиры представляютъ собою устойчивыя тѣла, похожія по своимъ свойствамъ на чисто алифатическіе эфиры. Съ другой стороны, они часто реагируютъ совершенно такъ же, какъ ароматическіе углеводороды. Если ихъ нагрѣвать съ галоидоводородными кислотами до высокой температуры, то образуются фенолъ и предѣльное галоидопроизводное:

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5 \cdot OH + CH_3J.$$

Чистоароматическіе эфиры, какъ фениловый эфиръ, не подвергаются дѣйствію іодоводорода даже при 250°.

Анизолъ $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$—жидкость, кипящая при 155°, фенетолъ $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ тоже жидкость, кипитъ при 172°; оба обладаютъ своеобразнымъ запахомъ.

IY. Нитропроизводныя.

289. Одно изъ характерныхъ отличій ароматическихъ соединеній отъ алифатическихъ состоитъ, какъ было уже упомянуто (**275**), въ томъ, что ароматическія тѣла, концентрированной азотной кислотой непосредственно и гладко превращаются въ соотвѣтствующія нитросоединенія. Въ этомъ и состоитъ единственный способъ полученія ароматическихъ нитропроизводныхъ.

Для этой цѣли нитрируемое вещество вносятъ обыкновенно въ смѣсь концентрированныхъ сѣрной и азотной кислотъ; при нитрированіи получается вода:

$$C_6H_5\boxed{H + HO}NO_2 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O,$$

которая разбавляетъ азотную кислоту и тѣмъ ослабляетъ ея дѣйствіе. Въ присутствіи же сѣрной кислоты выдѣляющаяся вода не вредитъ. Обыкновенно употребляютъ дымящуюся азотную кислоту (уд. вѣсъ 1,52). Введеніе нитрогруппъ происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ больше предѣльныхъ боковыхъ цѣпей имѣетъ бензольное ядро.

290. Мононитропроизводныя представляютъ собою очень устойчивыя тѣла, перегоняющіяся безъ разложенія; ихъ нитрогруппа присоединена очень прочно. Въ ароматическихъ нитросоединеніяхъ нѣтъ водородовъ, способныхъ замѣщаться металломъ, какъ это мы видѣли у первичныхъ и вторичныхъ нитросоединеній жирнаго ряда. Это зависитъ отъ того, что нитросоединенія ароматическаго ряда представляютъ собою третичныя нитропроизводныя, такъ что у того атома углерода, къ которому присоединена нитрогруппа, нѣтъ ни одного свободнаго водороднаго атома, такъ что отсутствуетъ основное условіе возможности этого замѣщенія (**76**). При возстановленіи нитросоединеній получаются амины. Здѣсь, въ противоположность нитросоединеніямъ жирнаго ряда, возстановленіе легко можно провести такимъ образомъ, что можетъ быть полученъ въ свободномъ видѣ промежуточный продуктъ (**299**).

Мононитросоединенія обыкновенно окрашены въ слабый желтый цвѣтъ; они обладаютъ пріятнымъ запахомъ, по большей части жидки, тяжеле воды, почти нерастворимы въ ней и перегоняются съ ея парами.

Нитробензолъ получается въ большихъ количествахъ на фабрикахъ анилиновыхъ красокъ нитрированіемъ бензола смѣсью азотной и сѣрной кислотъ. По окончаніи реакціи плавающій сверху нитробензолъ отдѣляется отъ сѣрной кислоты, содержащей еще небольшія количества

азотной кислоты, промывается водой и въ цѣляхъ очищенія, особенно для отдѣленія динитробензола, перегоняется съ водянымъ паромъ.

Нитробензолъ представляетъ собой желтоватую жидкость, обладающую запахомъ, похожимъ на запахъ горькаго миндаля, вслѣдствіе чего употребляется въ парфюмеріи. Точка кипѣнія его лежитъ у 208°, точка плавленія 5,5°, уд. вѣсъ 1,204 при 20°. Въ парообразномъ состояніи онъ ядовитъ.

Нитротолуолъ. При нитрированіи толуола получаются одновременно орто- и парасоединенія въ одинаковомъ приблизительно количествѣ, тогда какъ метасоединенія получаются только слѣды. Какой изъ двухъ первыхъ изомеровъ получается въ большемъ количествѣ—зависитъ отъ способа нитрированія. Паранитротолуолъ $C_6H_4\begin{cases} NO_2\ 4 \\ CH_3\ 1 \end{cases}$ твердое тѣло (точка плавленія 51°) и можетъ быть выдѣленъ изъ жидкой смѣси изомеровъ въ чистомъ видѣ при охлажденіи. Ортосоединеніе можетъ быть получено затѣмъ изъ жидкаго остатка вымораживаніемъ, при чемъ остатокъ предварительно освобождается посредствомъ фракціонной перегонки отъ содержащагося въ немъ еще парасоединенія настолько, чтобы послѣдняго было лишь нѣсколько %-овъ.

Фенилнитрометанъ (псевдокислоты).

291. Фенилнитрометанъ $C_6H_5CH_2NO_2$ представляетъ собою ароматическое нитросоединеніе, нитрогруппа котораго находится въ боковой цѣпи, такъ какъ соединеніе это получается дѣйствіемъ хлористаго или іодистаго бензила на азотнокислое серебро:

$$C_6H_5CH_2Cl + AgNO_2 = C_6H_5CH_2NO_2 + AgCl.$$

Что здѣсь получается дѣйствительно нитросоединеніе, видно по реакціи возстановленія его, при чемъ получается бензиламинъ.

Этотъ фенилнитрометанъ и его замѣщенныя въ ядрѣ производныя обладаютъ замѣчательной особенностью являться въ двухъ видоизмѣненіяхъ, которыя легко переходятъ одно въ другое. Самъ фенилнитрометанъ жидокъ и его водный растворъ не даетъ реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ. Если же (при помощи алкоголята натрія) получить натріевое соединеніе его и снова выдѣлить изъ послѣдняго при помощи кислоты свободный фенилнитрометанъ, то выдѣляется кристаллическое вещество съ составомъ фенилнитрометана, водные растворы котораго окрашиваются хлорнымъ желѣзомъ. Черезъ нѣсколько часовъ эти кристаллы превращаются снова въ обыкновенный жидкій фенилнитрометанъ. Весьма вѣроятно, что натріевое соединеніе и соотвѣтствующая ей неустойчивая форма имѣетъ структуру $C_6H_5 \cdot CH = NO \cdot ONa$; присутствіе гидроксильной группы слѣду-

етъ между прочимъ изъ того, что это нитропроизводное называемое aci-нитросоединенiемъ, даже при низкой температурѣ бурно реагируетъ съ изоціановымъ фениломъ (**298**), тогда какъ обыкновенныя нитросоединенія не вступаютъ въ эту реакцію. При образованіи соли фенилнитрометанъ $C_6H_5CH_2NO_2$ переходитъ слѣдовательно въ изомерную модификацію. Наоборотъ, когда его выдѣляютъ изъ натріеваго соединенія, то сначала получается эта новая форма (aci-форма), которая постепенно превращается въ обыкновенную.

Этотъ переходъ очень легко прослѣдить въ водныхъ растворахъ m-нитрофенилнитрометана. Именно онъ безцвѣтенъ, тогда какъ натріевое соединеніе его обладаетъ интенсивнымъ желтымъ цвѣтомъ. Если къ сильно окрашенному раствору этого вещества прибавить эквивалентное количество соляной кислоты, то желтое окрашиваніе исчезаетъ только медленно въ то время, какъ aci-соединеніе переходитъ въ нормальное.

Одновременно съ этимъ исчезаніемъ краски происходитъ еще и другое явленіе. Именно, если опредѣлить электропроводность жидкости непосредственно послѣ прибавленія соляной кислоты и затѣмъ еще разъ нѣсколько минутъ спустя (когда окрашиваніе большей частью уже исчезло), то оказывается, что электропроводность при первомъ измѣреніи значительно больше, чѣмъ при второмъ. Это объясняется тѣмъ, что aci-форма представляетъ собою дѣйствительную кислоту и поэтому электропроводна въ водныхъ растворахъ; получающаяся затѣмъ нормальная модификація, напротивъ, не проявляетъ кислотныхъ свойствъ и поэтому растворы ея не проводятъ электричества.

Такія тѣла, которыя, образуя соединенія съ металлами, переходятъ въ aci-форму, называются псевдокислотами.

Изъ опытовъ Гантша видно, что образованіе такихъ aci-формъ наблюдается у соединеній изъ различныхъ классовъ органическихъ тѣлъ. Подобныя явленія наблюдались между прочимъ у ціануровой кислоты. Растворенная въ водѣ, она вслѣдствіе своей электропроводности является слабой одноосновной кислотой; смѣшанная при обыкновенной температурѣ съ избыткомъ ѣдкихъ щелочей она даетъ соли двуосновной кислоты, напр. натріевую соль $C_3HO_3N_3Na_2 + H_2O$, которую получаютъ при выпариваніи раствора при обыкновенной температурѣ. Если же прозрачный сильно щелочной растворъ ціануровой кислоты кипятить съ избыткомъ ѣдкаго натра, то выпадаетъ трехосновная соль $CO_3N_3Na_3 + H_2O$. Эти явленія объясняются такимъ образомъ, что одноосновная ціануровая кислота имѣетъ формулу: $(CO\cdot NH)_2(C\cdot OH:N)$, двуосновная—$(CONH)\ (COH:N)_2$ и трехосновная—$(COH:N)_3$, при чемъ надо думать, что твердая ціануровая кислота представляетъ собою трикарбимидъ $(CONH)_3$. При повышеніи основности кислоты каждый разъ группа CONH перегруппировывается въ C(OH):N.

Кромѣ упомянутыхъ выше признаковъ, для нахожденія псевдокислотъ извѣстны еще слѣдующіе:

При смѣшеніи соли псевдокислоты съ крѣпкой минеральной кислотой, выдѣляющаяся кислота переходитъ только медленно въ нормальную модификацію. Наоборотъ, если послѣднюю смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ щелочей, то она нейтрализуется тоже медленно. Слѣдовательно, характернымъ явленіемъ для псевдокислоты оказывается такая „медленная нейтрализація“. Однако она не всегда уловима. У динитроэтана, напр., происходитъ переходъ свободной aci-формы въ нормальную $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$ по реакціи:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NO \cdot ONa \end{matrix} + HCl = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NO \cdot OH \end{matrix} + NaCl$$

aci-динитроэтанъ

такъ быстро, что уменьшеніе электропроводности, т. е. перегруппировка, только едва-едва можетъ быть замѣчена при 0^0.

Въ такихъ случаяхъ псевдокислоты различаютъ по другому признаку, именно по тому, что здѣсь совершенно не электропроводное или обладающее только чрезвычайно слабой электропроводностью водородное соединеніе образуетъ нейтральное соединеніе съ ѣдкими щелочами. Если кислота настолько слаба, что ея растворъ обладаетъ только очень слабой электропроводностью, то ея щелочныя соли должны сильно гидролизироваться, и вслѣдствіе этого ихъ растворы должны давать сильнощелочную реакцію („Неорг. Хим.“ п. **66**). Если же этого нѣтъ, какъ при натріевой соли динитроэтана, то, конечно, образующая данную соль кислота должна быть чѣмъ-то отличнымъ отъ самого динитроэтана, водные растворы котораго даютъ нейтральную реакцію и не обладаютъ электропроводностью.

Изъ дальнѣйшихъ способовъ отличія псевдокислотъ должно быть упомянуто объ ихъ отношеніи къ амміаку. Настоящая кислота, растворенная въ бензолѣ или какомъ-либо другомъ углеводородѣ, моментально присоединяетъ амміакъ, при чемъ выпадаетъ нерастворимая аммонійная соль. Напротивъ, псевдокислота не присоединяетъ амміака или присоединяетъ его только медленно по мѣрѣ того, какъ она превращается въ дѣйствительную кислоту.

V. Моноамидосоединенія.

292. Амины ароматическаго ряда, содержащіе амидогруппу въ ядрѣ, получаются почти исключительно возстановленіемъ соотвѣтствующихъ нитросоединеній, которое можно провести различнымъ образомъ. Амины можно также получить нагрѣваніемъ феноловъ съ двойной солью хлористаго цинка и нашатыря до 300^0.

Ароматическіе амины представляютъ собой безцвѣтныя жидкости съ высокой точкой кипѣнія или твердыя тѣла съ своеобразнымъ запахомъ. Въ противоположность аминамъ жирнаго ряда, которые представляютъ со-

бой болѣе сильныя основанія, чѣмъ амміакъ, ароматическіе амины представляютъ слабыя основанія; ихъ растворъ не окрашиваетъ, напр., красной лакмусовой бумажки въ синій цвѣтъ и почти совсѣмъ не проводитъ электрическаго тока; все же они образуютъ соли, имѣющія кислую реакцію. Вліяніе фенильной группы (отрицательный характеръ которой мы уже изучили на фенолѣ) на амидную выступаетъ, значитъ, совершенно явственно. Яснѣе всего видно это на ди- и трифениламинахъ. Первый еще способенъ образовать соли съ сильными кислотами, которыя однако цѣликомъ гидролизируются въ водныхъ растворахъ, тогда какъ второй уже не соединяется съ кислотами.

Вліяніе, оказываемое амидной группой на бензольное ядро, аналогично вліянію гидроксила постольку, поскольку водородные атомы ядра въ амидосоединеніяхъ замѣщаются легче, чѣмъ въ самомъ бензолѣ. Такъ, при обработкѣ бромной водою анилина, тотчасъ же получается триброманилинъ; затѣмъ амины и окисляются много легче, чѣмъ углеводороды.

Въ первичныхъ ароматическихъ аминахъ, напр., $C_6H_5 \cdot NH_2$ водородъ амидогруппы также можетъ быть замѣщенъ предѣльнымъ радикаломъ, какъ это наблюдалось въ жирномъ ряду. Это замѣщеніе производятъ и здѣсь предѣльнымъ галоидопроизводнымъ:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3J = C_6H_5 \cdot NHCH_3 \cdot HJ.$$

Извѣстны не только вторичные и третичные ароматическіе амины, но также и четырехзамѣщенныя аммонія, напр., $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, обладающіе сильно основными свойствами.

Отъ анилина и его гомологовъ производятся **анилиды**. Они представляютъ собою амиды кислотъ, въ которыхъ водородъ амидогруппы замѣщенъ фенильнымъ остаткомъ, напр., $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$, **ацетанилидъ**, который находитъ примѣненіе въ медицинѣ, какъ противолихорадочное средство, извѣстное подъ названіемъ *антифебрина*. Эти анилиды получаются уже при кипяченіи кислоты съ анилиномъ; ацетанилидъ, напр., получается нагрѣваніемъ уксусной кислоты съ анилиномъ:

$$C_6H_5NH\boxed{H + HO}OC \cdot CH_3 = C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O\,.$$

Ароматическіе альдегиды реагируютъ съ ароматическими аминами выдѣляя воду:

$$C_6H_5CHO + H_2NC_6H_5 = \underset{\text{бензальанилинъ}}{C_6H_5CH = NHC_6H_5} + H_2O\,.$$

Съ ароматическими альдегидами получаются сложные продукты.

Первичные ароматическіе амины даютъ карбиламиновую реакцію и при дѣйствіи азотистой кислоты переходятъ въ діазосоединенія (**312**).

Анилинъ.

293. Анилинъ въ первый разъ былъ полученъ при сухой перегонкѣ индиго (португальской индигоносницы). Его названіе дано ему по португальскому обозначенію. При техническомъ приготовленіи нитробензолъ вливается въ чугунные котлы съ мѣшалками и туда же вводятъ соляную кислоту и желѣзныя стружки; при этомъ идетъ реакція:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O + 3FeCl_2.$$

Замѣчательно, что при этомъ процессѣ для возстановленія требуется гораздо меньше соляной кислоты ($^1/_{40}$ часть), чѣмъ требуется по уравненію. Вѣроятно это явленіе должно быть приписано тому обстоятельству, что возстановленіе происходитъ подъ дѣйствіемъ желѣзныхъ стружекъ и воды въ присутствіи хлористаго желѣза. По окончаніи возстановленія въ котлы забрасывается известь и анилинъ перегоняется съ водянымъ паромъ. Анилинъ можетъ также получаться и возстановленіемъ нитробензола электрическимъ токомъ (**302**).

Анилинъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, не бурѣющую на воздухѣ только тогда, когда она совершенно чиста; кажется, окрашиваніе обусловливается ничтожными количествами веществъ, содержащихъ сѣру. Точка кипѣнія анилина 189°, уд. вѣсъ 1,024 при 16°. Въ водѣ анилинъ растворимъ чрезвычайно мало.

Съ формальдегидомъ анилинъ образуетъ характерный трудно растворимый продуктъ конденсаціи, такъ называемый ангидроформальдегиданилинъ $(C_6H_5N = CH_2)_3$ (точка плавленія 40°), который можетъ служить для опредѣленія формальдегида и анилина (**117**).

Водный растворъ свободнаго анилина окрашивается растворомъ хлорной извести въ интенсивный фіолетовый цвѣтъ. Двухромовокислый калій окрашиваетъ кислые растворы анилиновыхъ солей въ темнозеленый или черный цвѣтъ. Обѣ эти реакціи, какъ и реакція на дерево (**240**) служатъ пробами на анилинъ. Чувствительнѣе остальныхъ реакція съ хлорной известью.

о- и р-толуидины $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ получаются возстановленіемъ соотвѣтствующихъ нитросоединеній; ортосоединеніе жидко, парасоединеніе —твердое тѣло. Ихъ раздѣляютъ, пользуясь различной растворимостью ихъ щавелевокислыхъ солей.

Моноамидныя производныя ксилола называются ксилидинами. Смотря по положенію метила и амидогруппы, возможны шесть изомеровъ. Нѣкоторые толуидины и ксилидины имѣютъ большое значеніе при фабрикаціи красокъ и приготовляются въ большихъ количествахъ.

Вторичные амины.

294. Чистоароматическіе вторичные амины, представителемъ которыхъ является **дифениламинъ** $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (точка плавленія 54°, точка кипѣнія 310°), получается при нагрѣваніи солянокислыхъ первичныхъ аминовъ съ свободными аминами:

$$C_6H_5 \boxed{NH_2HCl + H} HNC_6H_5 = NH_4Cl + HN(C_6H_5)_2.$$

Дифениламиномъ пользуются какъ въ высшей степени чувствительнымъ реактивомъ на азотную кислоту; для этой цѣли испытуемое вещество съ растворомъ дифениламина вносится въ концентрированную сѣрную кислоту. Присутствіе азотной или азотистой кислотъ обнаруживается очень яркимъ голубымъ окрашиваніемъ.

Эта реакція можетъ служить для опредѣленія азотной кислоты только при отсутствіи другихъ окислителей, такъ какъ дифениламинъ даетъ голубое окрашиваніе и съ бромной водой, хамелеономъ, перекисью водорода и т. д.

О приготовленіи смѣшанныхъ жирноароматическихъ аминовъ, какъ напр. метиланилинъ $C_6H_5NHCH_3$, было уже (**292**) говорено. И здѣсь дѣйствіе предѣльнаго іодопроизводнаго на анилинъ не останавливается на замѣщеніи **одного** водороднаго атома группы NH_2 предѣльнымъ радикаломъ, такъ что по большей части получается смѣсь неизмѣненнаго первичнаго, вторичнаго и третичнаго аминовъ. Для полученія чистаго вторичнаго амина цѣлесообразно поэтому замѣщать предварительно одинъ водородный атомъ амидогруппы кислотнымъ радикаломъ, напр. ацетиломъ, и затѣмъ это ацетильное соединеніе обрабатывать предѣльнымъ іодопроизводнымъ.

Напр., для приготовленія **метиланилина** $C_6H_5 \cdot NHCH_3$ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: анилинъ кипяченіемъ съ уксусной кислотой переводятъ въ **ацетанилидъ** $C_6H_5 \cdot NHCOCH_3$. Въ немъ водородный атомъ, связанный съ азотомъ, способенъ замѣщаться натріемъ. Соединеніе C_6H_5NNa $COCH_3$ обрабатывается затѣмъ іодистымъ метиломъ, при чемъ получается **метилацетанилидъ** $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$, который при обмыливаніи ѣдкими щелочами даетъ монометиланилинъ. Ароматическіе вторичные амины, какъ и вторичные амины жирнаго ряда, при дѣйствіи азотистой кислоты легко даютъ нитрозамины, напр. **нитрозометиланилинъ** $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$.

Эти нитрозосоединенія при осторожномъ возстановленіи переходятъ въ **гидразины** $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown R \end{matrix}$; сильными возстановителями, какъ олово и соляная кислота, группа NO отщепляется и получаются снова вторичные амины.

Третичные амины.

295. Чистыхъ ароматическихъ третичныхъ аминовъ извѣстно немного. Примѣромъ ихъ является трифениламинъ $(C_6H_5)_3N$, который получается

при обработкѣ дифениламина натріемъ и бромбензоломъ. Онъ плавится при 127° и совершенно не обладаетъ основными свойствами.

Смѣшанные жирноароматическіе третичные амины, важнѣйшимъ представителемъ которыхъ является **диметиланилинъ** $C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, могутъ быть получены дѣйствіемъ предѣльныхъ галоидозамѣщенныхъ на анилинъ. Въ техникѣ они получаются по другому способу, при которомъ предѣльное галоидопроизводное дѣйствуетъ въ моментъ выдѣленія (in statu nascendi), что достигается нагрѣваніемъ солянокислаго анилина со спиртомъ. Изъ соляной кислоты и метиловаго спирта получается хлористый метилъ, который соединяется съ анилиномъ.

Если солянокислый алкиланилинъ нагрѣвать въ струѣ хлороводорода до 180°, то алкильныя группы снова отщепляются съ образованіемъ анилина и предѣльныхъ хлоропроизводныхъ. При еще болѣе сильномъ нагрѣваніи солянокислыхъ алкиланилиновъ предѣльные углеводородные радикалы (алкильныя группы) переходятъ изъ амидной группы въ бензольное ядро. На основаніи только что сказаннаго можно допустить слѣдующій ходъ реакціи:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot NH(C_2H_5)HCl = C_6H_5\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot Cl;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot Cl = C_6H_4\begin{cases}NH_2HCl\\C_2H_5\end{cases}.$$

Изъ вышесказаннаго становится яснымъ, какъ нагрѣваніемъ метиловаго спирта и солянокислаго анилина до высокой температуры можно получить солянокислую соль p-толуидина. По этому способу удалось даже получить пентаметиламидобензолъ $C_6(CH_3)_5NH_2$.

Диметиланилинъ, а также и другія производныя анилина съ двумя предѣльными радикалами обладаютъ тѣмъ замѣчательнымъ свойствомъ, что водородный атомъ ихъ, стоящій въ пара-положеніи, очень подвиженъ, т. е. легко можетъ замѣщаться. Такъ диметиланилинъ легко реагируетъ съ азотистой кислотой, образуя **нитрозадиметиланилинъ** $ON\langle C_6H_4\rangle N(CH_3)_2$, если къ солянокислому раствору третичнаго основанія прибавить азотистокислаго натрія. Это нитросоединеніе кристаллизуется въ великолѣпныхъ зеленыхъ листочкахъ, плавящихся при 85°, солянокислая соль которыхъ состоитъ изъ желтыхъ иглъ. При окисленіи хамелеономъ нитрозогруппа окисляется въ нитрогруппу и получается p-нитродиметиланилинъ $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2 & 1\\NO_2 & 4\end{cases}$.

Если нитрозодиметиланилинъ кипятить съ ѣдкимъ натромъ, то амидогруппа отщепляется и получается диметиламинъ и нитрозофенолъ:

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}NO\\OH\end{cases} + HN(CH_3)_2.$$

Нитрозофенолъ

Эта реакція служитъ для приготовленія чистаго диметиламина.

Этотъ же водородный атомъ (пара-) можетъ реагировать и другимъ образомъ. Такъ, при дѣйствіи альдегидовъ легко получается продуктъ конденсаціи:

$$C_6H_5CH\boxed{O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} = C_6H_5\overset{1}{C}H[C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2]_2.$$

Строеніе этого вещества видно изъ его родства съ трифенилметаномъ $CH(C_6H_5)_3$. Изъ фосгена и диметиланилина получается пара-производное бензофенона $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$:

$$CO\begin{cases}\boxed{Cl\ \ H}\,C_6H_4N(CH_3)_2\\\boxed{Cl\ \ H}\,C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases} = \overset{1}{C}O\begin{cases}C_6H_4\cdot\overset{4}{N}(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot\overset{4}{N}(CH_3)_2\end{cases} + 2HCl.$$

Кетонъ Михлера

Четрехзамѣщенныя аммонія.

296. Они получаются присоединеніемъ предѣльнаго галоидопроизводнаго къ смѣшаннымъ жирноароматическимъ аминамъ и обработкой полученныхъ такимъ образомъ солей влажною окисью серебра. Они проявляютъ свойства сильныхъ основаній. При нагрѣваніи они расщепляются на спиртъ и третичные амины, чѣмъ отличаются отъ соотвѣтствующихъ соединеній жирнаго ряда (**73**).

Уже въ теченіе долгаго времени пытались получить четырехзамѣщенные аммоніи съ четырьмя различными органическими группами, т. е. соединенія типа $NR_1R_2R_3R_4X$ (X—кислотный радикалъ) расколоть на оптически активныя соединенія, активность которыхъ обусловливалась бы асимметрическимъ атомомъ азота. Попе удалось это, такъ какъ онъ перевелъ гидратъ окиси бензилфенилаллилметиламмонія

$$HO-N\begin{cases}CH_2C_6H_5\\C_6H_5\\C_3H_5\\CH_3\end{cases}$$

въ соль сильновращающей *r*-камфорсульфоновой кислоты и затѣмъ перекристаллизовывалъ эту соль изъ ацетона. Въ этомъ растворителѣ распаденіе на спиртъ и четырехзамѣщенныя аммонія происходитъ не такъ легко, какъ въ растворителяхъ, содержащихъ гидроксильную группу. Такимъ путемъ удалось отдѣлить другъ отъ друга право- и лѣвовращающія видоизмѣненія. До сихъ поръ не выяснено еще, какъ можно себѣ представить расположеніе связей въ пространствѣ пятивалентнаго атома азота.

Бензиламинъ $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$.

297. Бензиламинъ представляетъ собою простѣйшій примѣръ амина съ группой NH_2 въ боковой цѣпи. Бензиламинъ можно получить способами, аналогичными способамъ полученія аминовъ жирнаго ряда: т. е. дѣйствіемъ хлористаго бензола на амміакъ (при чемъ получаются также ди- и трибензаламинъ), присоединеніемъ водорода къ бензонитрилу $C_6H_5 \cdot CN$, возстановленіемъ фенилнитрометана $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ и т. д. Не только по своимъ способамъ образованія, но и по своимъ свойствамъ онъ совершенно примыкаетъ къ первичнымъ аминамъ жирнаго ряда: такъ онъ имѣетъ сильно щелочную реакцію, не даетъ діазосоединеній и т. д. Бензиламинъ представляетъ собою жидкость съ амміачнымъ запахомъ, кипящую при 185°, перегоняющуюся съ водянымъ паромъ, уд. вѣса 0,983 при 19°, притягивающую углекислоту воздуха. Въ водномъ растворѣ онъ реагируетъ, какъ сильная щелочь, и такимъ образомъ представляетъ гораздо болѣе сильное основаніе, чѣмъ анилинъ, въ которомъ группа NH_2 находится подъ непосредственнымъ дѣйствіемъ фенильнаго остатка.

Углекислыя производныя анилина.

298. Здѣсь мы можемъ описать только нѣкоторыя изъ безчисленныхъ относящихся сюда соединеній.

Фенилуретанъ $C_6H_5NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ получается при дѣйствіи сложныхъ эфировъ хлороугольной кислоты (**259**) на анилинъ; онъ плавится при 52°. При перегонкѣ съ P_2O_5 получается изоціановый фенилъ $C_6H_5N{=}C{=}O$, безцвѣтная жидкость съ вызывающимъ слезы рѣзкимъ запахомъ, съ точкой кипѣнія 166°. Этимъ соединеніемъ пользуются между прочимъ для открытія группъ OH или NH_2, такъ какъ въ присутствіи послѣднихъ получаются замѣщенныя производныя уретана или соотвѣтственно мочевины. При обработкѣ водой изъ него получается симметричная дифенилмочевина $CO(NHC_6H_5)_2$, кристаллическое тѣло, плавящееся при 235°.

Извѣстны также производныя анилина, содержащія сѣру, напр., фенилгорчичное масло $C_6H_5{-}N{=}C{=}S$. Точка кипѣнія 222°. Оно получено изъ дифенилтіомочевины кипяченіемъ съ соляной кислотой. Это производное тіомочевины получается нагрѣваніемъ сѣроуглерода съ анилиномъ:

$$CS_2 + 2H_2NC_6H_5 = H_2S + CS(NHC_6H_5)_2.$$

VI. Промежуточные продукты при возстановленіи нитропроизводныхъ.

299. Возстановленіе нитропроизводныхъ жирнаго ряда ведетъ прямо къ аминамъ; при окисленіи жирныхъ аминовъ предѣльные углеводородные радикалы отщепляются, (напр., этиламинъ даетъ уксусную кислоту и амміакъ). Напротивъ, въ ароматическомъ ряду извѣстны промежуточные продукты, которые могутъ быть получены какъ возстановленіемъ нитропроизводныхъ, такъ и отчасти при окисленіи ароматическихъ аминовъ. Изъ этихъ производныхъ здѣсь слѣдуетъ раз-

смотрѣть только тѣ, которыя производятся отъ нитробензола и анилина; при этомъ замѣтимъ, что извѣстны многочисленныя производныя замѣщенія этихъ простѣйшихъ соединеній.

Тогда какъ возстановленіе нитросоединеній въ кислыхъ растворахъ ведетъ къ амидопроизводнымъ, при щелочныхъ возстановителяхъ получаются соединенія, въ которыхъ заключены два остатка нитробензола. Исходя изъ нитробензола, получаютъ слѣдующій рядъ соединеній:

1. Нитросоединеніе $C_6H_5 \cdot NO_2 \quad O_2N \cdot C_6H_5$.
2. Азоксисоединеніе $C_6H_5 \cdot N—N \cdot C_6H_5$ (оба атома N связаны съ O).
3. Азосоединеніе $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$.
4. Гидразосоединеніе $C_6H_5 \cdot NH—HN \cdot C_6H_5$.
5. Амидосоединеніе $C_6H_5 \cdot NH_2 \quad H_2N \cdot C_6H_5$.

Азоксибезолъ

получается кипяченіемъ нитробензола со спиртовымъ ѣдкимъ кали; онъ получается также окисленіемъ анилина при помощи хамелеона въ спиртовомъ растворѣ. Кристаллизуется въ блѣдножелтыхъ кристаллахъ съ точкой плавленія въ 36°. При нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой онъ перегруппировывается въ параоксіазобензолъ:

$$C_6H_5 \cdot N — N \cdot C_6H_5 \ (\text{N—O—N}) \rightarrow C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

оксіазобензолъ

Подъ дѣйствіемъ прямого солнечнаго свѣта образуется соотвѣтствующее ортосоединеніе.

Легко вступаетъ въ реакціи возстановленія.

Азобензолъ $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$

300. получается при возстановленіи нитробензола растворомъ хлористаго слова, при избыткѣ ѣдкаго кали или перегонкой азоксибензола надъ желѣзными стружками. Затѣмъ онъ образуется вмѣстѣ съ азоксибензоломъ при окисленіи анилина хамелеономъ. Азобензолъ представляетъ собой хорошо кристаллизующееся тѣло оранжевокраснаго цвѣта, плавящееся при 68° и кипящее при 295°. Оно нерастворимо въ водѣ и перегоняется безъ разложенія, какъ при непосредственномъ нагрѣваніи, такъ и съ парами воды. Указаніемъ на его структурную формулу служитъ возстановляемость его въ анилинѣ.

Гидразобензолъ $C_6H_5 \cdot NH—NH \cdot C_6H_5$.

301. Азобензолъ при возстановленіи цинковой пылью и спиртовымъ ѣдкимъ кали переходитъ въ гидразобензолъ. Съ помощью этого возстановителя можно возстановлять также и нитробензолъ прямо въ гидра-

зосоединенія. Гидразобензолъ представляетъ безцвѣтное кристаллическое тѣло, плавится при 126°. Сильными возстановителями онъ превращается въ анилинъ и при окисленіи снова легко даетъ азобензолъ. Окисленіе уже происходитъ при дѣйствіи кислорода воздуха; превращеніе же въ азосоединеніе можетъ быть произведено даже хлорнымъ желѣзомъ.

Наиболѣе характернымъ для гидразобензола является его переходъ въ бензидинъ, который происходитъ уже на холоду при обливаніи гидразобензола крѣпкими кислотами:

$$C_6H_5 \cdot NH-HN \cdot C_6H_4 \cdot H = H_2N \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot NH_2$$

Бензидинъ

Оба бензольныхъ кольца при этомъ такъ сказать поворачиваются, и получается діамидодифенилъ, что видно изъ того, что продуктъ этой реакціи можетъ быть переведенъ въ дифенилъ $C_6H_5 \cdot C_6H_5$. Амидогруппы бензидина находятся въ пара—положеніи по отношенію другъ къ другу. Если азобензолъ возстановлять кислыми реактивами, то сейчасъ же получается бензидинъ, для котораго очень характерна малорастворимая въ холодной водѣ сѣрнокислая соль.

Пара-положеніе амидныхъ группъ бензидина видно между прочимъ изъ того, что гидразобензолъ, въ которомъ замѣщенъ водородный атомъ, стоящій въ пара-положеніи къ гидразогруппѣ, не можетъ перейти въ бензидинъ. Но такія соединенія часто претерпѣваютъ другую интрамолекулярную перегруппировку: такъ называемая семидиновая перегруппировка или половинная бензидиновая перегруппировка, при которой получаются производныя дифениламина въ то время, когда вмѣсто обоихъ бензольныхъ ядеръ поворачивается только *одно*, напр.:

$$H \cdot C_6H_4 \cdot NH-\overset{1}{N}H \cdot C_6H_4\overset{4}{N}H \cdot COCH_3 \rightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}H \cdot C_6H_4\overset{4}{N}HCOCH_3.$$

О возстановленіи нитросоединеній при помощи электрическаго тока.

302. Электрическій токъ представляетъ собой средство варьировать давленіе и концентрацію, вступающихъ въ реакціи веществъ такимъ образомъ, какъ это не удалось бы сдѣлать при помощи какого-либо другого средства. Поэтому въ высшей степени вѣроятно, что электрическіе методы полученія органическихъ соединеній постепенно будутъ входить въ употребленіе все больше и больше. О примѣнимости электрическаго тока для этой цѣли было уже дано нѣсколько примѣровъ (**168**); здѣсь это будетъ продемонстрировано на возстановленіи нитросоединеній.

Сначала мы все-таки разсмотримъ нѣсколько ближе измѣняемость давленія и концентраціи. При описаніи возстановленія производныхъ пурина (**268**) было уже указано на то, что вмѣстѣ съ измѣненіемъ разности потенціаловъ очень сильно измѣняется и давленіе, подъ которымъ выдѣляются іоны изъ раствора при разрядѣ. При возстановленіяхъ получается то же самое явленіе, какъ будто бы для него были примѣнены различные возстановители. Какъ постепеннымъ усиленіемъ возстановителя мы можемъ заставить данное тѣло пройти нѣсколько стадій возстановленія, такъ и повышеніемъ потенціала на катодѣ мы можемъ достигнуть того же самаго результата.

Что же касается измѣняемости концентраціи, то мы должны указать на тотъ важный фактъ, что электрическій процессъ происходитъ непосредственно у самыхъ электродовъ. Поэтому если при одной и той же силѣ тока мы измѣнимъ величину площади электродовъ, то количество іоновъ, разряжающихся на единицѣ поверхности ихъ, получитъ пропорціональное измѣненіе. Поэтому выборомъ площади электродовъ мы можемъ по произволу мѣнять концентрацію разряжающихся на электродахъ іоновъ. Значитъ въ то время, когда „возстановительная сила“ зависитъ отъ разности потенціаловъ, концентрація возстановителя опредѣляется плотностью тока (**168**). Поэтому процессы, въ которыхъ разряжающіеся іоны должны вступать въ реакцію между собой, требуютъ высокой плотности тока (напр., при синтезѣ двуосновныхъ кислотъ); напротивъ, для такихъ процессовъ, которые должны протекать равномѣрно во всей жидкости, желательны большіе катоды, т. е. малая плотность тока.

Нитросоединенія дѣйствительно представляютъ собою такія вещества, которыя проходятъ нѣсколько различныхъ стадій возстановленія, прежде чѣмъ получится конечный продуктъ—аминъ. Поэтому электролитическое возстановленіе нитробензола и его производныхъ представляетъ большой практическій и теоретическій интересъ. Благодаря опытамъ Гаттермана, Эльбса, Габера и др. удалось составить совершенно ясное представленіе о теченіи или о процессѣ возстановленія.

Прежде всего здѣсь нужно различать первичные и вторичные продукты возстановленія. Первичный процессъ возстановленія протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

$C_6H_5NO_2$ →	C_6H_5NO →	C_6H_5NHOH →	$C_6H_5NH_2$.
нитробензолъ	нитрозобензолъ	фенилгидроксиламинъ	анилинъ

Нитрозобензолъ по всей вѣроятности получается изъ первоначально образующагося фенилдигидроксиламина $C_6H_5N(OH)_2$ путемъ отщепленія воды.

Присутствіе нитрозобензола узнается по тому, что, если къ жидкости прибавить гидроксиламина, то онъ съ нимъ реагируетъ, выдѣляя воду, и даетъ C_6H_5

$N_2(OH)_2$; послѣднее же соединеніе можно выдѣлить при помощи α-нафтола въ видѣ азопигмента (**330**). Фенилгидроксиламинъ распознается по тому, что онъ даетъ съ бензальдегидомъ трудно растворимый бензальфенилгидроксиламинъ:

$$C_6H_5NHOH + \overset{H}{\underset{O}{}}C\cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_5N \overset{\displaystyle -}{\underset{O}{\diagdown\diagup}} CHC_6H_5 .$$

бензальдегидъ

бензальфенилгидроксиламинъ

Въ умѣренно кисломъ растворѣ (нитробензолъ переводится въ растворъ прибавленіемъ спирта, такъ какъ онъ растворяется въ разбавленной сѣрной кислотѣ очень слабо) и при быстромъ возстановленіи процессъ идетъ почти цѣликомъ по вышеприведенной схемѣ, такъ какъ выходъ анилина достигаетъ почти 90% теоретически возможнаго.

Если же растворъ имѣетъ сильно кислую реакцію, то фенилгидроксиламинъ очень энергично превращается въ p-амидофенолъ:

$$C_6H_5NHOH \rightarrow HOC_6H_4NH_2 ,$$

1,4-амидофенолъ

который теряется для дальнѣйшаго возстановленія. Въ умѣренно же кисломъ растворѣ получается почти теоретическое количество анилина. Отсюда видно, что хотя разбавленная кислота тоже дѣйствуетъ перегруппировывающимъ образомъ въ указанномъ смыслѣ, но гораздо медленнѣе, такъ что при этихъ условіяхъ скорость возстановленія больше скорости перегруппировки.

Въ щелочномъ растворѣ происходятъ двѣ другихъ вторичныхъ реакціи:

1) При дѣйствіи нитрозобензола на фенилгидроксиламинъ получается азоксибензолъ:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N \overset{\displaystyle -}{\underset{O}{\diagdown\diagup}} NC_6H_5 + H_2O .$$

азоксибензолъ.

Эта реакція протекаетъ въ присутствіи ѣдкихъ щелочей гораздо быстрѣе, чѣмъ дальнѣйшее возстановленіе фенилгидроксиламина, такъ что здѣсь анилинъ получается только въ ничтожныхъ количествахъ; напротивъ, въ результатѣ получаются продукты дальнѣйшаго возстановленія азоксибензола, главнымъ образомъ, гидразобензолъ.

2) Гидразобензолъ съ имѣющимся еще нитробензоломъ быстро даетъ азобензолъ и азоксибензолъ:

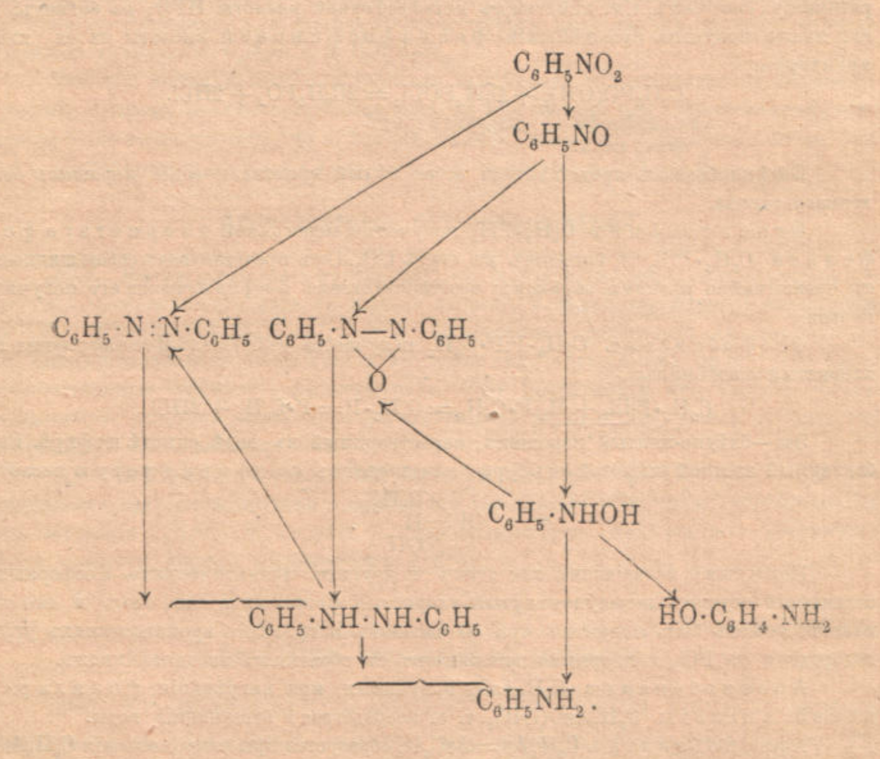
$$3C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2C_6H_5NO_2 = 3C_6H_5\cdot N = N\cdot C_6H_5 + C_6H_5N \overset{\displaystyle -}{\underset{O}{\diagdown\diagup}} NC_6H_5 + 3H_2O .$$

Вмѣстѣ съ тѣмъ въ щелочномъ растворѣ гидразобензолъ быстро

окисляется кислородомъ воздуха въ азобензолъ, такъ что получается хорошій выходъ послѣдняго.

Дальнѣйшее возстановленіе гидразобензола въ анилинъ требуетъ гораздо большаго напряженія у катодовъ, такъ какъ въ то время, когда образованіе нитрозобензола и фенилгидроксиламина требуетъ приблизительно 0,93 вольтъ, изъ гидразобензола даже при 1,47 вольтъ получаются только слѣды анилина.

Ниже представлена схема всѣхъ этихъ реакцій, въ которой вертикальныя стрѣлки обозначаютъ первичныя электролитическія реакціи, а наклонныя—вторичные процессы:



Бамбергеръ показалъ, что при окисленіи анилина и возстановленіи нитробензола чисто химическимъ путемъ проходятся тѣ же самыя промежуточныя стадіи. Такъ при обработкѣ его цинковой пылью и водой получается нитрозобензолъ.

Въ полномъ согласіи съ вышесказаннымъ находится то обстоятельство, что возстановленіе нитробензола хлористымъ оловомъ въ избыткѣ солянокислаго раствора протекаетъ бимолекулярно, какъ это показываетъ измѣреніе скорости этой реакціи; первая фаза ея должна быть представлена уравненіемъ:

$$R \cdot NO_2 + SnCl_2 + 2HCl = R \cdot NO + H_2O + SnCl_4,$$

каковая реакція протекаетъ съ конечной скоростью. Дальнѣйшее возстановленіе нитросоединеній въ амидосоединенія протекало бы въ этомъ случаѣ очень быстро. Дѣйствительно оказалось, что нитрозодиметиланилинъ, смѣшанный съ $SnCl_2$, сейчасъ же возстановляется.

VII. Фенилъ, связанный съ другими элементами.

Соединенія фосфора и мышьяка.

303. Фосфорныя и мышьяковыя соединенія ароматическихъ углеродныхъ остатковъ соотвѣтствуютъ нитрозо- и амидосоединеніямъ.

Фосфинобензолъ $C_6H_5PO_2$ не удалось получить аналогичнымъ нитробензолу способомъ, т. е. дѣйствіемъ метафосфорной кислоты HPO_3 на бензолъ; но его можно получить при дѣйствіи фенилфосфиновой кислоты на ея хлорангидридъ:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + C_6H_5POCl_2 = 2C_6H_5PO_2 + 2HCl.$$

фенилфосфиновая кисл. хлорангидридъ

Фосфинобензолъ представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ безъ всякаго запаха.

Фенилфосфинъ $C_6H_5 \cdot PH_2$ получается перегонкой хлористаго фосфенила $C_6H_5 \cdot PCl_2$ со спиртомъ въ струѣ CO_2. Онъ представляетъ собою жидкость съ чрезвычайно рѣзкимъ запахомъ; возстановленіемъ фосфинобензола его получить нельзя.

Фосфобензолъ $C_6H_5 \cdot P:P \cdot C_6H_5$ получается дѣйствіемъ фенилфосфина на хлористый фосфенилъ:

$$C_6H_5 \cdot P\boxed{Cl_2 + H_2}P \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot P = P \cdot C_6H_5 + 2HCl.$$

Это—блѣдно-желтый порошокъ, нерастворимый въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Разбавленной азотной кислотой онъ бурно окисляется въ фосфенилистую кислоту:

$$OP\begin{cases} C_6H_5 \\ H \\ OH \end{cases}.$$

Исходнымъ матеріаломъ для этихъ и другихъ ароматическихъ фосфорныхъ соединеній служитъ вышеупомянутый хлористый фосфенилъ; онъ, какъ и его гомологи, можетъ быть полученъ при 30 часовомъ нагрѣваніи ароматическихъ углеводородовъ съ PCl_3 и хлорнымъ алюминіемъ съ обратнымъ холодильникомъ.

Арсинобензолъ $C_6H_5AsO_2$ получается при нагрѣваніи фениларсиновой кислоты $C_6H_5AsO(OH)_2$, т. е. посредствомъ отщепленія воды.

Арсенобензолъ $C_6H_5As = AsC_6H_5$ образуется при возстановленіи C_6H_5AsO при помощи фосфористой кислоты. Онъ кристаллизуется въ желтоватыхъ иглахъ. При окисленіи получается фениларсиновая кислота $C_6H_5AsO(OH)_2$.

Сравненіе соотвѣтствующихъ соединеній N-, P- и As-.

304. Извѣстны слѣдующіе ряды соединеній:

$C_6H_5NO_2$ нитробензолъ,	$C_6H_5N_2C_6H_5$ азобензолъ,	$C_6H_5NH_2$ фениламинъ,
$C_6H_5PO_2$ фосфинобензолъ,	$C_6H_5P_2C_6H_5$ фосфобензолъ,	$C_6H_5PH_2$ фенилфосфинъ,
$C_6H_5AsO_2$ арсинобензолъ,	$C_6H_5As_2C_6H_5$ арсенобензолъ	—

Соединенія перваго ряда могутъ быть произведены отъ метакислотъ $HONO_2$, $HOPO_2$, $HOAsO_2$ замѣщеніемъ ихъ гидроксила фениломъ, съ чѣмъ согласуется и отсутствіе у нихъ кислотнаго характера. Соотвѣтствующая фосфорной H_3PO_4 и мышь-

яковой H_3AsO_4 кислотамъ азотная кислота $H_3NO_4 = ON(OH)_3$ неизвѣстна. Съ этимъ согласуется и то обстоятельство, что фосфино- и арсинобензолъ соединяются съ водой въ кислоты $C_6H_5PO(OH)_2$—фенилфосфористую и $C_6H_5AsO(OH)_2$ фениларсиновую, тогда какъ нитробензолъ не вступаетъ въ такую реакцію и не даетъ соотвѣтствующей кислоты. Изъ фосфорной кислоты при нагрѣваніи не получается P_2O_5, тогда какъ изъ мышьяковой кислоты получается As_2O_5. Также и при нагрѣваніи фенилфосфиновой кислоты $C_6H_5PO(OH)_2$ не получается обратно фосфинобензолъ, тогда какъ при такой же обработкѣ фениларсиновой кислоты получается арсинобензолъ.

Точно такъ же и способы полученія соединеній второго ряда отличаются другъ отъ друга. Имъ всѣмъ обща только окраска, наиболѣе яркая у азобензола. Нитробензолъ и арсинобензолъ возстановляются въ азо- и соотвѣтственно въ арсенобензолъ; возстановленіе же фосфинобензола невозможно, т. е. кислородъ его очень прочно связанъ съ фосфоромъ. Азобензолъ можетъ быть при помощи водорода переведенъ въ фениламинъ, а фосфо- и арсенобензолъ хлоромъ—въ соотвѣтствующія хлористыя соединенія $C_6H_5PCl_2$ и $C_6H_5AsCl_2$.

Разница между обоими соединеніями послѣдняго ряда покоится на большемъ сродствѣ фосфора къ кислороду. Анилинъ не окисляется при обыкновенной температурѣ кислородомъ воздуха, а фенилфосфинъ окисляется имъ очень легко, при этомъ получается фенилфосфинистая кислота $C_6H_5PO_2H_2$.

Ароматическія металлосоединенія.

305. Кромѣ соединеній магнія (**282**), извѣстны только металлоорганическія соединенія ароматическаго ряда съ ртутью, оловомъ и свинцомъ. Ртутное соединеніе $Hg(C_6H_5)_2$ (Phenilquecksilber) получается при обработкѣ бромбензола амальгамой натрія. Оно представляетъ собою кристаллическое тѣло и устойчиво на воздухѣ, какъ соотвѣтственныя соединенія жирнаго ряда. При пропусканіи его паровъ черезъ раскаленную докрасна трубку оно распадается на ртуть и дифенилъ; отчасти это происходитъ уже при перегонкѣ.

При нагрѣваніи уксуснокислой ртути съ бензоломъ до 110° получается уксуснокислая соль фенилортутнаго соединенія $C_6H_5Hg \cdot OCOCH_3$, т. е. уксуснокислая соль основанія $C_6H_5Hg \cdot OH$, гидрата окиси фенилортути. Аналогичныя соединенія даютъ гомологи бензола, нитробензолъ и т. д.

Бензойная кислота и ея гомологи.

306. Изъ всевозможныхъ методовъ, при помощи которыхъ можетъ быть получена бензойная кислота, мы вкратцѣ разберемъ только тѣ, которые являются наиболѣе употребительными. Бензойную кислоту получаютъ:

1) Окисленіемъ всѣхъ ароматическихъ углеводородовъ съ боковой цѣпью:

$$C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1} \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH.$$

Исходнымъ матеріаломъ по большей части берутъ толуолъ, потому что его легче всего получить; но при техническомъ полученіи бензойной кислоты толуолъ не подвергается непосредственному окисленію, а

сначала превращается пропусканіемъ хлора при температурѣ кипѣнія въ трихлорбензилъ $C_6H_5 \cdot CCl_3$, который при нагрѣваніи съ водой превращается въ бензойную кислоту:

$$C_6H_5C\begin{array}{|cc|l}Cl & H & OH \\ Cl + & H & OH \\ Cl & H & OH\end{array} - H_2O = C_6H_5 \cdot CO_2H + 3HCl\,.$$

Полученная такимъ образомъ бензойная кислота содержитъ между прочимъ небольшое количество хлорбензойной кислоты $C_6H_4Cl \cdot COOH$.

2) Окисленіемъ ароматическихъ спиртовъ и альдегидовъ, напр., $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ (бензиловаго спирта), $C_6H_5 \cdot C{}^{H}_{O}$ (бензойнаго альдегида), а также спиртовъ, альдегидовъ или кетоновъ съ болѣе длинными боковыми цѣпями, короче—окисленіемъ всѣхъ соединеній съ одной боковой цѣпью, если послѣдняя связана непосредственно съ бензольнымъ ядромъ при помощи углероднаго атома.

3) Введеніемъ нитрильной группы въ бензольное ядро и обмыливаніемъ полученнаго такимъ образомъ бензонитрила $C_6H_5 \cdot CN$.

Введеніе нитрильной группы можетъ быть достигнуто двоякимъ путемъ: *a*) діазотированіемъ анилина и обработкой полученной діазоніевой соли ціанистымъ каліемъ (**313**); *b*) перегонкой каліевой соли бензолсульфоновой кислоты съ ціанистымъ каліемъ:

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KCN = C_6H_5 \cdot CN + K_2SO_3.$$

4) Дѣйствіемъ углекислоты на смѣсь бромбензола и натрія удается получить натріевую соль бензойной кислоты:

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = NaBr + C_6H_5 \cdot CO_2Na.$$

5) Вмѣсто углекислоты на бензолъ можно дѣйствовать различными производными ея, при чемъ получаются соединенія, которыя легко могутъ быть переведены въ бензойную кислоту:

a) Бензолъ и парообразный фосгенъ въ присутствіи хлорнаго алюминія дѣйствуютъ другъ на друга такимъ образомъ, что получаются соляная кислота и хлористый бензолъ, хлорангидридъ бензойной кислоты:

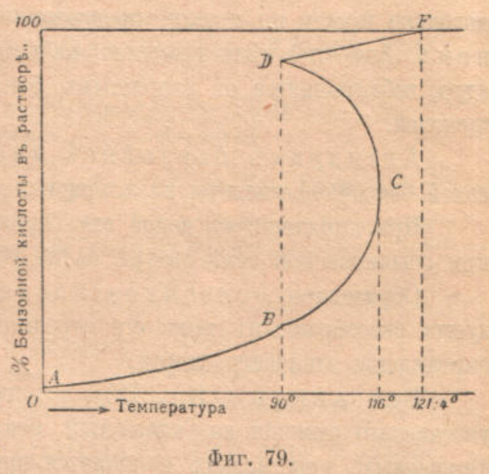
$$C_6H_5\boxed{H + Cl}COCl = \underset{\text{Хлористый бензолъ.}}{C_6H_5 \cdot COCl} + HCl.$$

Хлористый бензолъ легко переводится водой въ бензойную кислоту.

b) Если обработать смѣсь бромбензола и сложнаго эфира хлоругольной кислоты натріемъ, то получается сложный эфиръ бензойной кислоты:

$$\begin{array}{r}C_6H_5\\+\end{array}\begin{array}{|cc|}Br + & Cl \\ Na & Na\end{array} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Бензойная кислота находится во многихъ природныхъ смолахъ и бальзамахъ, напр., въ бензойной смолѣ, перувіанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ. Она содержится также въ конской мочѣ въ видѣ гиппуровой кислоты (**200**). Изъ бензойной смолы, которая раньше представляла важнѣйшій источникъ для полученія кислоты, она получается и до сихъ поръ для фармацевтическихъ цѣлей. Она представляетъ собою твердое тѣло, кристаллизуется въ листочкахъ, плавится при 121,4°, очень легко возгоняется и кипитъ при 250°, а также перегоняется съ водянымъ паромъ, такъ что для ея очистки можно пользоваться перегонкой въ струѣ пара. Ея щелочныя соли легко растворимы въ водѣ, соль же съ другими основаніями по большей части растворима очень мало.



Фиг. 79.

Кривая растворимости бензойной кислоты.

Кривая растворимости („Неорг. Хим." п.235) бензойной кислоты въ водѣ изучена подробно; она имѣетъ чрезвычайно интересный видъ (фиг. 79). До 90° растворимость довольно быстро возрастаетъ вмѣстѣ съ температурой (отрѣзокъ *AB*). Однако при этой температурѣ кислота плавится подъ водой, такъ что получаются двѣ жидкости, одна водная, которая содержитъ 11,2% кислоты (точка *B*) и другая съ 95,88% содержанія кислоты (точка *D*). Отъ точки *B* мы видимъ ту же самую фигуру, что и на рисункѣ 29; взаимная растворимость обоихъ слоевъ изображается отрѣзкомъ кривой *BCD*, гдѣ *BC* представляетъ собою составъ водянистаго слоя, а *DC*—концентрированнаго. Процентныя содержанія все болѣе и болѣе сближаются между собою по мѣрѣ возрастанія температуры, такъ какъ при этомъ бензойная кислота все больше растворяется въ водѣ и наоборотъ—вода сильнѣе растворяется въ бензойной кислотѣ. При 116° составъ обоихъ слоевъ дѣлается одинаковымъ, т. е. жидкость снова становится однородной.

Если при 90° прибавить къ кислотному слою большее количество бензойной кислоты, то приходится повысить температуру для того, чтобы расплавить всю бензойную кислоту; температура передвигается тогда по кривой *DF*, которая оканчивается въ *F*—точкѣ плавленія чистой бензойной кислоты. Слѣдовательно, кривая *DF* является въ то же самое время и кривой точекъ плавленія кислоты при прибавленіи къ ней все большихъ количествъ воды.

307. Хлористый бензоилъ $C_6H_5 \cdot COCl$, который получаютъ дѣйствіемъ PCl_5 или $POCl_3$ на бензойную кислоту или по способу, указанному въ п. **306**, *5a*, представляетъ собою жидкость съ непріятнымъ запахомъ и точкой кипѣнія 194°. Технически онъ получается при обра-

боткѣ бензальдегида $C_6H_5C{H \atop O}$ хлоромъ. Онъ гораздо устойчивѣе по отношенію къ водѣ, чѣмъ хлористый ацетилъ, который водою прямо превращается въ соляную и уксусную кислоты, тогда какъ соотвѣтствующее разложеніе хлористаго бензоила происходитъ при обыкновенной температурѣ только очень медленно. Хлористый бензоилъ служитъ по большей части для введенія бензоильной группы въ соединенія, что производится довольно просто по методу, предложенному Шоттеномъ и Бауманомъ. Для этой цѣли вещество, въ которое хотятъ ввести бензоильное ядро, взбалтывается съ хлористымъ бензоиломъ въ присутствіи ѣдкихъ щелочей.

Ангидридъ бензойной кислоты получается при дѣйствіи солей бензойной кислоты на хлористый бензоилъ.

При кипяченіи съ водой онъ превращается въ бензойную кислоту; при обыкновенной температурѣ очень устойчивъ по отношенію къ водѣ.

Образованіе бензойноэтиловаго эфира, который характеризуется своеобразнымъ запахомъ перечной мяты, пользуются иногда для опредѣленія этиловаго спирта.

Бензамидъ $C_6H_5 \cdot CONH_2$ получается при дѣйствіи амміака или углекислаго аммонія на хлористый бензоилъ. Онъ кристаллизуется въ диморфныхъ кристаллахъ и плавится при 130°. На ацетамидѣ (**104**) мы видѣли, что водородный атомъ амидогруппы подъ дѣйствіемъ отрицательной ацетильной группы становится способнымъ замѣщаться металломъ. То же самое видимъ мы у бензамида, но въ большей степени. По величинамъ постоянныхъ сродства бензойная кислота дѣйствительно представляетъ собой болѣе сильную кислоту, чѣмъ уксусная; такъ какъ у уксусной кислоты $K = 0{,}0018$, тогда какъ у бензойной $K = 0{,}0060$.

Серебряное соединеніе бензамида, обработанное при обыкновенной температурѣ іодопроизводнымъ, даетъ „кислородный эфиръ" (О-эфиръ) $C_6H_5C{\diagup OC_2H_5 \atop \diagdown\!\!\diagdown NH}$ бензимидоэфиръ, что видно изъ того, что это вещество при обработкѣ ѣдкими щелочами даетъ вмѣстѣ съ бензойной кислотой спиртъ и амміакъ и не даетъ этиламина. Если же реакцію вести при 100° то образуется N-производное $C_6H_5C{\diagup NHC_2H_5 \atop \diagdown\!\!\diagdown O}$, структура котораго доказывается расщепленіемъ его на этиламинъ и бензойную кислоту. Отсюда слѣдуетъ, что это серебряное соединеніе имѣетъ разныя структуры при обыкновенной температурѣ и 100° (**257**).

Бензонитрилъ $C_6H_5 \cdot CN$, способы образованія котораго были уже даны въ п. **306**, 3, можно получить тѣмъ же способомъ, что и алифатическіе нитрилы (изъ бензамида и P_2O_5). Онъ представляетъ собой жидкость, пахнущую горькимъ миндалемъ, кипитъ при 191° и обладаетъ всѣми свойствами алифатическихъ нитриловъ.

Гомологи бензойной кислоты.

308. Толуиловыя кислоты $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases}$ получаются окисленіемъ соотвѣтствующихъ ксилоловъ разбавленной азотной кислотой; р-толуиловая кислота получается вмѣстѣ съ другими продуктами при окисленіи многихъ терпентинныхъ маселъ, которыя при этомъ предварительно переходятъ въ цимолъ $CH_3\langle\ \rangle CH(CH_3)_2$. Эти кислоты очень трудно растворяются въ холодной водѣ.

Изомерна съ ними фенилуксусная кислота $C_6H_5\cdot CH_2COOH$, которую получаютъ слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{хлористый бензилъ}}{C_6H_5\cdot CH_2Cl} + KCN \rightarrow \underset{\text{ціанистое производное}}{C_6H_5\cdot CH_2CN} \rightarrow \underset{\text{фенилукс. кисл.}}{C_6H_5\cdot CH_2COOH}.$$

При помощи окисленія, посредствомъ котораго ее легко перевести въ одноосновную бензойную кислоту, легко отличить ее отъ толуиловыхъ кислотъ, такъ какъ онѣ при этой обработкѣ даютъ двуосновныя фталевыя кислоты.

Альдегиды и кетоны.

309. Наиболѣе извѣстнымъ изъ ароматическихъ альдегидовъ является бензальдегидъ (бензойный альдегидъ) $C_6H_5\cdot C^H_O$. Онъ, какъ и алифатическіе альдегиды, получается окисленіемъ соотвѣтствующаго спирта, бензиловаго спирта $C_6H_5\cdot CH_2OH$, или перегонкой смѣси кальціевыхъ солей бензойной и муравьиной кислотъ. Способъ образованія, аналогъ котораго не имѣетъ никакого значенія въ жирномъ ряду, имѣетъ здѣсь большое значеніе даже при техническихъ способахъ полученія. Для этой цѣли нагрѣваютъ хлористый бензилиденъ $C_6H_5\cdot CHCl_2$ съ водою (и небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты или извести);

$$C_6H_5CH\boxed{Cl_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} - H_2O = C_6H_5\cdot C^H_O + 2HCl.$$

Для полученія гомологовъ бензойнаго альдегида можно пользоваться слѣдующими способами:

1) При дѣйствіи хлорощавелеваго эфира на ароматическій углеводородъ въ присутствіи хлорнаго алюминія образуется эфиръ α-кетонокислоты:

$$R\cdot C_6H_5 + Cl\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5 = HCl + RC_6H_4\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5,$$

обмыливаніемъ котораго получаютъ соотвѣтствующую свободную кислоту, которая затѣмъ при сухой перегонкѣ отщепляетъ CO_2 и переходитъ въ альдегидъ:

$$R\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H = R\cdot C_6H_4\cdot C^H_O + CO_2.$$

2) При дѣйствіи смѣси CO и HCl на ароматическій углеводородъ въ присутствіи $AlCl_3$ и небольшого количества хлористой мѣди образуется альдегидъ. Эта

реакція можетъ быть объяснена промежуточнымъ образованіемъ хлорангидрида муравьиной кислоты:

$$R \cdot C_6H_5 + Cl \cdot COH = HCl + R \cdot C_6H_4 \cdot C^{H}_{O} \,.$$

3) При дѣйствіи безводной синильной кислоты и соляной кислоты на ароматическіе углеводороды. При этомъ въ видѣ промежуточныхъ продуктовъ получаются альдимы:

$$C_6H_6 + CNH + HCl = C_6H_5CH = NH \cdot HCl$$

соляпокислый бензальдимъ

$$C_6H_5CH = NH \cdot HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot C^{H}_{O} + NH_4Cl \,.$$

Въ природѣ бензойный альдегидъ содержится въ амигдалинѣ, глюкозидѣ горькаго миндаля (**252**) и поэтому называется горькоминдальнымъ масломъ.

Бензойный альдегидъ представляетъ собою жидкость съ пріятнымъ запахомъ, мало растворимъ въ водѣ, кипитъ при 179° и при 15° имѣетъ уд. вѣсъ 1,0504. Онъ обладаетъ почти всѣми свойствами алифатическихъ альдегидовъ, легко окисляется уже кислородомъ воздуха (на солнечномъ свѣтѣ), возстановляетъ (образуя зеркало) амміачный растворъ серебра, присоединяетъ синильную кислоту, водородъ, даетъ продуктъ присоединенія кислаго сѣрнистокислаго натрія, образуетъ оксимъ, фенилгидразонъ и т. д.

При окисленіи нѣкоторыхъ тѣлъ на воздухѣ было замѣчено, что кислородъ при этомъ дѣлается „активнымъ“ и въ нѣкоторыхъ точно изслѣдованныхъ случаяхъ поглощаетъ столько же, сколько и само окисляемое тѣло („Неорг. Хим.“, п. **135**). То же самое нужно сказать о бензойномъ альдегидѣ. Если его ввести въ одну бутылку съ водой, сульфоиндиговой кислотой и воздухомъ и поставить бутылку на нѣсколько недѣль, то количество свободнаго кислорода уменьшится и опытъ показываетъ, что сульфоиндиговая кислота взяла столько же кислорода, сколько требуется для образованія получившейся бензойной кислоты. Байеръ показалъ, что при этомъ очень вѣроятно образованіе, въ качествѣ первичнаго продукта, соединенія перекиси водорода съ бензоильнымъ остаткомъ $C_6H_5 \cdot C^{O}_{H} \Big\} O_2$, которое затѣмъ окисляетъ сульфоиндиговую кислоту, при чемъ само возстановляется въ бензойную кислоту.

Поэтому окисленіе бензойнаго альдегида, сообразно этому представленію, протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

$$C_6H_5COH + O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + C_6H_5COH = 2C_6H_5COOH \,.$$

Это допущеніе поддерживается наблюденіемъ Байера, что одна молекула (приготовленнаго другимъ путемъ) соединенія перекиси водорода и бензоила сначала растворяется въ одной молекулѣ бензойнаго альдегида, но вскорѣ послѣ этого вся жидкость затвердѣваетъ въ чистую бензойную кислоту.

Но существуютъ также и различія между бензойнымъ альдегидомъ и альдегидами жирнаго ряда. Такъ съ аммiакомъ не получается соеди-

ненiй аналогичныхъ альдегидамміакамъ, а получается тѣло $(C_6H_5CH)_3N_2$, которое состоитъ изъ трехъ молекулъ бензойнаго альдегида и двухъ молекулъ амміака:

$$3C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O} + 2H_3N = (C_6H_5CH)_3N_2 + 3H_2O\ .$$

Это соединенie называется гидробензамидомъ.

Затѣмъ для ароматическихъ альдегидовъ является характернымъ ихъ отношенie къ спиртовому ѣдкому кали (см. п. **117**), при чемъ одна частица возстановляется, а другая окисляется; изъ бензойнаго альдегида, напр., получаются бензойная кислота и бензиловый спиртъ:

$$2C_6H_5\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O} + KOH = C_6H_5\cdot COOK + C_6H_5\cdot CH_2OH\ .$$

Ароматическiе альдегиды легко конденсируются съ диметиланилиномъ или фенолами въ производныя трифенилметана:

$$C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O} + \genfrac{}{}{0pt}{}{H\,C_6H_4OH}{H\,C_6H_4OH} = C_6H_5CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4OH}{\diagdown C_6H_4OH}\ .$$

310. *Ароматическiе кетоны* раздѣляются на смѣшанные жирноароматическiе и чистоароматическiе. Извѣстнѣйшимъ представителемъ перваго класса является ацетофенонъ $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$, получаемый перегонкой смѣси уксуснокислаго и бензойнокислаго кальцiя или, что гораздо легче, обработкой смѣси бензола и хлористаго ацетила хлорнымъ алюминiемъ. Ацетофенонъ представляетъ собою кристаллическое тѣло съ непрiятнымъ запахомъ, плавящееся при $+20^0$, кипящее при 200^0, малорастворимое въ водѣ и обладающее всѣми свойствами алифатическихъ кетоновъ.

Бензофенонъ $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ можетъ быть полученъ сухой перегонкой бензойнокислаго кальцiя, затѣмъ изъ бензола, хлорнаго алюминiя и хлористаго бензоила или фосгена. И это чистоароматическое соединенie обладаетъ почти цѣликомъ характеромъ алифатическихъ кетоновъ. При возстановленiи онъ переходитъ въ бензогидролъ $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C_6H_5$, при чемъ одновременно получается бензпинаконъ

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2C\ -\ C(C_6H_5)_2}{OH\qquad OH}$$

При сплавленiи съ ѣдкимъ кали получается бензофенонъ, бензолъ и бензойная кислота:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{+H}\Big|\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C_6H_5}{OK} = C_6H_6 + C_6H_5\cdot CO_2K\ .$$

Тогда какъ при синтезѣ Фриделя-Крафта гомологовъ бензола существуетъ еще неясность относительно того, какъ должны мы представлять себѣ механизмъ этой реакціи,—для аналогичнаго синтеза ароматическихъ кетоновъ найдено удовлетворительное объясненіе. Именно, сначала хлорангидридъ кислоты соединяется съ $AlCl_3$: $C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$

Если затѣмъ мы прибавимъ 1 мол. бензола, то выдѣляется 1 мол. HCl и получается снова кристаллическое соединеніе:

$$C_6H_5 \cdot COCl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot AlCl_3 + HCl$$

Если сюда прибавить воды, то получается цѣликомъ кетонъ:

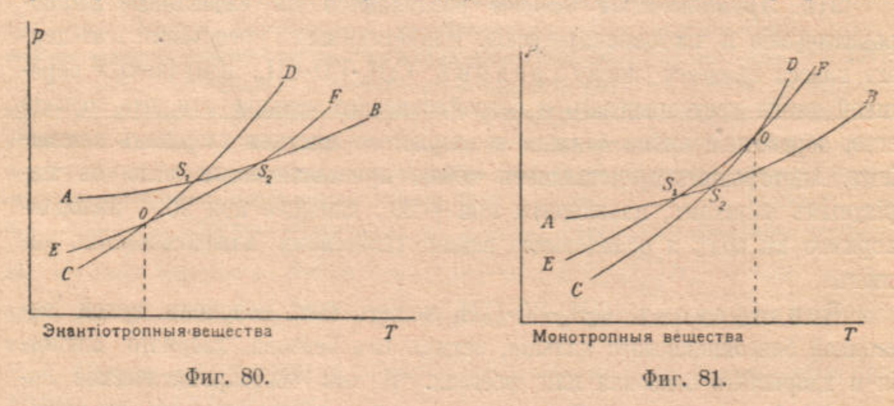
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot AlCl_3 + nH_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + AlCl_3 \cdot nH_2O .$$

Слѣдовательно, процессъ проходитъ три фазы.

Бензофенонъ является въ двухъ модификаціяхъ, въ одной метастабильной („Неорг. Хим.“ п. **237**) съ точкой плавленія въ 27° и въ устойчивой съ точкой плавленія 49°.

Обѣ эти модификаціи состоятъ другъ къ другу въ отношеніи монотропіи, т. е. метастабильная форма можетъ при всякой температурѣ до своей точки плавленія превращаться въ устойчивую, но этотъ процессъ не обратимъ. Это можно объяснить тѣмъ, что точка превращенія двухъ модификацій лежитъ выше точки плавленія метастабильной формы.

На фиг. 80 линія *AB* представляетъ собой кривую упругости пара расплавленнаго вещества, имѣющаго одну точку превращенія, *CD* и *EF*—кривыя давленія пара твердаго вещества въ его двухъ модификаціяхъ и *O*—точка его превращенія.



Фиг. 80. Фиг. 81.

Кривая *AB* должна лежать всегда такъ, что вправо она должна быть ниже двухъ другихъ, т. е. итти положе ихъ обѣихъ. Такъ какъ при повышенной температурѣ плавятся всѣ твердыя модификаціи, то жидкое состояніе ниже извѣстной температуры должно быть во всякомъ случаѣ наиболѣе устойчивымъ, т. е. имѣть наиболѣе низкую упругость пара. S_1 представляетъ собой точку плавленіи метастабильной формы (такъ какъ ея температура выше точки превращенія), S_2—точка плавленія устойчивой формы.

Но положеніе *AB* можетъ быть и таково, что S_1 и S_2 лежатъ ниже *O* (см. фиг. 81). Тогда точка превращенія не можетъ быть достигнута, такъ какъ плавленіе наступаетъ раньше. Метастабильная модификація остается тогда метастабильной до ея точки плавленія, т. е. тѣло оказывается монотропнымъ, тогда какъ въ обыч-

номъ случаѣ энантіотропіи вещество при повышеніи температуры сначала достигаетъ точки превращенія, переходитъ въ другое состояніе и тогда плавится.

Оксимы.

311. Изслѣдованіе оксимовъ ароматическихъ альдегидовъ и кетоновъ даетъ возможность изучить своеобразные случаи изомеріи. Такъ, напр., бензальдоксимъ извѣстенъ въ двухъ изомерахъ: одинъ anti-бензальдоксимъ представляетъ собою жидкость, которая разлагается при кипѣніи, и твердый syn-бензальдоксимъ, который при смѣшиваніи съ ангидридомъ уксусной кислоты легко отщепляетъ воду и переходитъ въ бензонитрилъ.

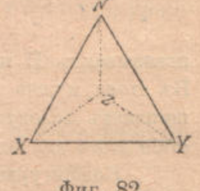
$$\begin{array}{c|l} C_6H_5C & H \\ \| & \\ N & OH \end{array} = C_6H_5{\cdot}C{\equiv}N + H_2O\,.$$

Первый же изомеръ даетъ съ ангидридомъ уксусной кислоты ацетильное соединеніе.

Что же касается кетоксимовъ $R{\cdot}CNOH{\cdot}R'$, то опытъ показалъ, что не наблюдается никакой изомеріи, если $R=R'$, но всегда являются два изомера, если R и R' различны. Доказательствомъ этому служитъ бензофеноноксимъ и его производныя.

Бензофеноноксимъ $\begin{array}{c} C_6H_5{\cdot}C{\cdot}C_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{array}$, не смотря на усердныя попытки открыть изомерную форму его, извѣстенъ только въ одной модификаціи. Но какъ только въ одной изъ фенильныхъ группъ происходитъ замѣщеніе одного водороднаго атома, получаютъ два изомерныхъ оксима. Они извѣстны, напр., для монохлор- и монобромбензофенона $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}C_6H_4Cl(Br)$, для толилфенилкетона $CH_3{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$, для анисилфенилкетона $CH_3O{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$ и для многихъ другихъ.

Послѣ многихъ тщетныхъ попытокъ представить эту изомерію обыкновенными структурными формулами, было показано, что основанное Вернеромъ и Гантшемъ стереохимическое представленіе въ состояніи объяснить эти факты. Согласно этому представленію три единицы сродства атома азота направлены къ тремъ угламъ тетраэдра, въ четвертомъ углу котораго находится самъ атомъ азота (фиг. 82).



Фиг. 82.

Если азотъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ нитрилахъ, связанъ съ углеродомъ тремя единицами сродства, то получается конфигурація фиг. 83, которая не предполагаетъ возможности стереоизомеріи. И опытъ пока-

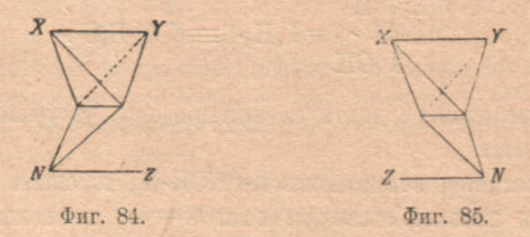
залъ, что изъ всѣхъ безчисленныхъ нитриловъ, которые мы знаемъ, нѣтъ

$$\begin{array}{c} CH \\ ||| \\ N \end{array} =$$

Фиг. 83.

ни одного въ двухъ изомерныхъ формахъ.

Совершенно иначе обстоитъ дѣло тогда, когда азотъ присоединенъ къ углероду двумя единицами сродства; въ этомъ случаѣ возможны двѣ изомерныхъ формы:



Фиг. 84. Фиг. 85.

которыя проще можно представить въ видѣ:

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{array}.$$

Отсюда видно прежде всего, что различныя конфигураціи такихъ тѣлъ возможны только тогда, когда X и Y отличаются другъ отъ друга, такъ какъ при сходствѣ обѣихъ этихъ группъ фигуры становятся тождественными.

Можно также отвѣтить на вопросъ, которую изъ двухъ конфигурацій долженъ имѣть каждый изомеръ. Обѣ возможныя конфигураціи бензальдоксима:

$$\begin{array}{c} \text{I syn} \\ C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} \text{II anti} \\ C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

показываютъ H и OH въ I обращенными въ одну сторону и во II—въ разныя. Въ этомъ нужно видѣть причину того, что одинъ альдоксимъ (syn-форма) легко отщепляетъ молекулу воды, тогда какъ другой (anti-форма) не дѣлаетъ этого. Вслѣдствіе этого для одного оксима принимаютъ I конфигурацію, для другого—II.

Конфигурацію кетоксимовъ можно опредѣлить на основаніи перегруппировки Бекмана (112), какъ это показываетъ слѣдующій примѣръ. Извѣстны два изомерныхъ оксима анизилфенилкетона; одинъ плавится при 137°, а другой при 116°. При Бекмановской перегруппировкѣ изъ выше кипящаго оксима получается анилидъ анисовой кислоты. Изъ оксима съ низкой

точкой кипѣнія—анизидъ бензойной кислоты. На этомъ основаніи первый долженъ имѣть конфигурацію I, а второй—II:

$$\underset{\text{I}}{CH_3O\cdot C_6H_4\cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\cdot C_6H_5} \quad \text{и} \quad \underset{\text{II}}{CH_3O\cdot C_6H_4-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-C_6H_5}.$$

Въ I OH и C_6H_5 стоятъ въ непосредственномъ сосѣдствѣ и при перегруппировкѣ обмѣниваются своими мѣстами; при этомъ получается:

$$CH_3OC_6H_4-\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}-OH \rightarrow CH_3OC_6H_4-\underset{\underset{NHC_6H_5}{|}}{CO},$$

т. е. анилидъ анисовой кислоты $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Въ II въ непосредственномъ сосѣдствѣ находятся анизилъ ($CH_3OC_6H_4-$) и OH, и обмѣниваются мѣстами, при чемъ получается анизидъ бензойной кислоты:

$$\begin{array}{c} HO-C-C_6H_5 \\ \| \\ CH_3O\cdot C_6H_4N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O=C-C_6H_5 \\ | \\ CH_3OC_6H_4NH \end{array}$$

Діазосоединенія и гидразины.

312. Діазосоединенія ароматическаго ряда, открытыя въ 1860 году Гриссомъ, имѣютъ не одинъ только теоретическій интересъ, но представляютъ собой важный исходный матеріалъ при фабрикаціи анилиновыхъ красокъ. Тогда какъ въ жирномъ ряду удалось перевести (**201**) только одинъ опредѣленный родъ амидосоединеній въ діазосоединенія, первичные ароматическіе амины способны къ этой реакціи всѣ; для ароматическихъ аминовъ является характернымъ ихъ свойство діазотироваться.

Всѣ діазо- и азосоединенія содержатъ группу $-N_2-$. Гантшъ дѣлитъ ихъ на двѣ главныхъ группы:

I. Соединенія съ структурной формулой $Ar\cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N}\cdot X$ (Ar=фенилъ C_6H_5 съ его гомологами и производными). Это соли діазонія, имѣющія характеръ солей аммонія.

II. Соединенія структурной формулы $Ar\cdot N:N\cdot X$; діазосоединенія съ характеромъ азосоединеній. Они могутъ встрѣчаться въ двухъ стереоизомерныхъ модификаціяхъ:

1. Соединенія пространственной формулы $\begin{array}{c} Ar\cdot N \\ \| \\ X\cdot N \end{array}$; syn-діазосоединенія.

Они очень неустойчивы и могутъ быть получены въ свободномъ состояніи только въ отдѣльныхъ случаяхъ.

2. Соединенія пространственной формулы $\begin{array}{c} Ar\cdot N \\ \| \\ N\cdot X \end{array}$ анти-діазосоединенія; эти устойчивы.

Изъ этихъ двухъ группъ первая является наиболѣе важной. Хотя соединенія діазонія сами по себѣ имѣютъ ничтожное значеніе и въ большинствѣ случаевъ не были выдѣлены въ свободномъ видѣ, но ихъ большое значеніе для химіи ароматическихъ соединеній покоится на разнообразныхъ замѣщеніяхъ, къ которымъ они способны и посредствомъ которыхъ мы можемъ получить, исходя изъ нихъ, безчисленное количество новыхъ соединеній.

Діазоніевыя соединенія получаются дѣйствіемъ азотной кислоты на соли ароматическихъ аминовъ:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HNO_3 + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3.$$

Азотнокислый анилинъ. — Азотнокислый діазобензолъ.

Обыкновенно реакція ведется слѣдующимъ образомъ: растворъ азотистокислаго натрія (по возможности точно одна молекула) приливается по каплямъ къ раствору одной молекулы аминовой соли, содержащему кромѣ того эквивалентное количество свободной минеральной кислоты; температура раствора поддерживается при этомъ возможно ниже вбрасываніемъ кусочковъ льда, такъ какъ діазоніевыя соединенія легко разлагаются. Такимъ путемъ получается растворъ соли діазонія.

Для приготовленія такой соли, напр., хлористаго діазобензола $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ въ твердомъ видѣ можно растворить солянокислый анилинъ въ спиртѣ и въ небольшомъ количествѣ концентрированной соляной кислоты и затѣмъ прибавлять азотистаго амила, при чемъ хлористая соль выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Соли діазонія въ твердомъ видѣ очень часто оказываются въ высшей степени взрывчатыми и поэтому требуютъ величайшей осторожности, тогда какъ ихъ водные растворы совершенно безопасны. Поэтому въ большинствѣ случаевъ избѣгаютъ получать ихъ въ твердомъ видѣ, что къ тому же совершенно не нужно для полученія изъ нихъ всевозможныхъ производныхъ.

Вышеприведенная структурная формула солей діазонія выводится на основаніи слѣдующихъ соображеній. Прежде всего должно быть подчеркнуто, что группа атомовъ N_2X связана только съ однимъ углероднымъ атомомъ бензольнаго ядра, такъ какъ при всѣхъ замѣщеніяхъ соединеній діазонія получаются только такія тѣла, которыя вмѣсто этой группы содержатъ, какъ мы увидимъ дальше, какую-нибудь другую группу, связанную только съ однимъ атомомъ углерода въ бензольномъ ядрѣ.

Группа $C_6H_5 \cdot N_2$ во многихъ отношеніяхъ является аналогичной іону ѣдкой щелочи и въ частности іону аммонія. Ея соли съ сильными минеральными кислотами, какъ и KCl и NH_4Cl, показываютъ нейтральную реакцію. Напротивъ, углекислыя соли вслѣдствіе гидролитическаго расщепленія даютъ щелочную реакцію, какъ углекислыя соли ѣдкихъ щелочей. Судя по электропроводности, солянокислыя и другія соли діазонія гидролизируются на іоны такъ же сильно, какъ KCl и NH_4Cl. Затѣмъ из-

вѣстны желтыя труднорастворимыя въ водѣ платиновыя двойныя соли хлористаго фенилдіазонія $(C_6H_5N_2Cl)_2\,PtCl_4$ и его гомологовъ, а также весьма трудно растворимая въ холодной водѣ хлорнокислая соль его, которыя, какъ и двойныя соли золота $(C_6H_5N_2Cl)AuCl_3$, аналогичны соотвѣтствующимъ солямъ ѣдкихъ щелочей. Поэтому мы должны допустить въ соляхъ діазонія существованіе пятивалентнаго атома азота, являющагося носителемъ основныхъ свойствъ, какъ это мы допускаемъ для производныхъ аммонія.

На основаніи всего вышесказаннаго мы можемъ ожидать, что водный растворъ свободнаго гидрата окиси фенилдіазонія будетъ обладать сильно щелочной реакціей. Онъ получается при обработкѣ растворенной въ водѣ солянокислой соли діазонія окисью серебра или сѣрнокислой соли—баритовой водой; полученный такимъ образомъ растворъ дѣйствительно имѣетъ сильную щелочную реакцію и въ началѣ безцвѣтенъ (какъ KOH), но по истеченіи нѣкотораго времени осаждаетъ смолистые хлопья, при чемъ происходитъ разложеніе.

Возможны двѣ формулы:

$$\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C_6H_5N}} \equiv N \quad \text{и} \quad C_6H_5N \equiv N \cdot X.$$

Какъ будетъ доказано въ п. **314**, первой формулѣ должно быть отдано преимущество.

Гидратъ окиси діазонія, какъ мы видѣли, сильное основаніе, обладаетъ свойствомъ, котораго совершенно нѣтъ у ѣдкихъ щелочей. Именно, если соль діазонія ввести въ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали, то выдѣляется каліевое соединеніе $C_6H_5N_2OK$. Оно образуется не только въ концентрированныхъ, но и въ слабыхъ растворахъ, такъ какъ, если разведенный растворъ гидрата окиси фенилдіазонія смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ раствора ѣдкаго натра, то молекулярная электропроводность смѣси оказывается замѣтно меньше суммы электропроводностей смѣшанныхъ растворовъ. Поэтому изъ имѣющихся вначалѣ іоновъ $[C_6H_5N_2O]' + H^{\cdot}$; $Na^{\cdot} + OH'$ переходитъ нѣкоторая часть ихъ въ недиссоціированное состояніе, т. е. происходитъ образованіе соли.

Поэтому гидратъ окиси фенилдіазонія, не смотря на его сильно выраженный основной характеръ, долженъ проявлять и свойства кислоты. Такъ какъ это слишкомъ невѣроятно, то Гантшъ допускаетъ, что въ водномъ растворѣ гидрата окиси діазонія наступаетъ равновѣсіе между имъ и его syn-формой (**314**):

$$\underset{\text{гидратъ окиси діазонія}}{\begin{matrix} C_6H_5N\cdot OH \\ \ddot{N} \end{matrix}} \rightleftarrows \underset{\text{syn-форма}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ HON \end{matrix}}$$

и щелочныя соединенія производятся отъ послѣдняго.

Замѣщенія соединеній діазонія.

313. Многія замѣщенія соединеній діазонія имѣютъ ту общую черту, что группа—N_2—выдѣляется изъ молекулы въ видѣ свободнаго азота

и замѣщается группой, связанной съ бензольнымъ ядромъ при помощи одной связи.

При тщательномъ изученіи этихъ реакцій удалось во многихъ случаяхъ найти тѣ условія, при которыхъ процессъ этотъ идетъ почти нацѣло.

1) Замѣщеніе группы—N_2—гидроксиломъ происходитъ при стояніи или нагрѣваніи водныхъ растворовъ солей діазонія:

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + HOH = C_6H_5OH + N_2 + HCl.$$

2) Замѣщеніе группой—$O \cdot C_nH_{2n+1}$ происходитъ при кипяченіи соли діазосоединенія со спиртомъ:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot HSO_4 + HOC_2H_5 = C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

Солнечный свѣтъ оказываетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ ускоряющее дѣйствіе на процессы 1 и 2.

3) Замѣщеніе группы—N_2—водородомъ происходитъ также при дѣйствіи спирта на соли діазонія при опредѣленныхъ условіяхъ.

При этомъ изъ спирта получается альдегидъ:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl + C_2H_5OH = NO_2 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl + C_2H_4O.$$

хлористый р-нитродіазобензолъ — нитробензолъ — альдегидъ

р-діазобензолсульфоновая кислота $\left(C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ N = NOH \end{matrix} - H_2O \text{ или } C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ | \\ N \equiv N \end{matrix}\right)$ даетъ при обработкѣ метиловымъ спиртомъ при уменьшенномъ давленіи только сульфобензоловую кислоту, какъ продуктъ замѣщенія діазогруппы водородомъ. При давленіи же въ тридцать атмосферъ получается только анизолсульфоновая кислота $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ OCH_3 \end{matrix}$, т. е. происходитъ замѣщеніе діазогруппы оксиметиломъ OCH_3.

4) Обмѣнъ группы—N_2—на галоидъ происходитъ при смѣшиваніи раствора хлористаго соединенія діазонія съ растворомъ хлористой мѣди въ концентрированной соляной кислотѣ (Зандмейеръ) или же съ мелкимъ мѣднымъ порошкомъ (Гаттерманъ):

$$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

Хлористая мѣдь или мелкій мѣдный порошокъ дѣйствуютъ здѣсь, вѣроятно, каталитически. Можно предполагать, что въ видѣ промежуточнаго продукта получается соединеніе мѣди, которое затѣмъ снова распадается.

Аналогичнымъ путемъ происходитъ обмѣнъ на бромъ; для приготовленія бромбензола сначала приготовляютъ сѣрнокислую соль фенилдіазонія и смѣшиваютъ ее съ растворомъ бромистаго калія. Если къ этой смѣси прибавить мѣднаго порошка, то получается бромбензолъ и выдѣляется свободный азотъ.

Замѣщеніе іодомъ легко происходитъ при приливаніи раствора сѣрнокислаго фенилдіазонія къ подогрѣтому раствору іодистаго калія. Здѣсь мѣдь и хлористая мѣдь не нужны.

5) Обмѣнъ группы—N_2—на ціанъ протекаетъ очень гладко при дѣйствіи ціанистыхъ соединеній мѣди. Растворъ соли діазонія вливаютъ въ растворъ двойной ціанистой соли калія и мѣди:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + KCN = C_6H_5 \cdot CN + N_2 + KCl.$$

Эта реакція имѣетъ большое значеніе для синтеза ароматическихъ кислотъ, такъ какъ она даетъ ихъ нитрилы, которые нужно только обмылить.

6) Другія замѣщенія можно произвести, напр., дѣйствіемъ сѣроводорода на соли діазонія, при чемъ получаются продукты съ содержащимъ сѣру бензольнымъ ядромъ. Такъ, напр., при обработкѣ хлористаго фенилдіазонія сѣроводородомъ получается сѣрнистый фенилъ $(C_6H_5)_2S$. Слѣдовательно, здѣсь двѣ молекулы хлористой соли реагируютъ съ одной молекулой сѣроводорода.

Группа —N_2— можетъ быть также замѣщена и радикалами ароматическихъ углеводородовъ; такъ, напр., при обработкѣ сухого хлористаго фенилдіазонія въ присутствіи небольшого количества хлорнаго алюминія, получается дифенилъ $C_6H_5 \cdot C_6H_5$:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

314. Изъ вышеприведеннаго ясно, что соли діазонія имѣютъ большое значеніе, какъ промежуточные продукты, для приготовленія безчисленныхъ соединеній. Такъ какъ онѣ получаются изъ аминовъ, которые со своей стороны получаются возстановленіемъ нитросоединеній, то мы видимъ, съ другой стороны, что нитрированіе ароматическихъ соединеній является одной изъ наиболѣе употребительныхъ операцій, ибо нитрогруппа вмѣстѣ съ амидо- и діазогруппой обмѣнивается на многочисленныя группы и элементы.

Механизмъ замѣщеній, перечисленныхъ въ п. **313**, по Гантшу слѣдующій: данныя тѣла реагируютъ не сами, но сначала изъ нихъ получаются syn-діазосоединенія. Образованіе фенола, напр., должно бы быть, согласно этому возрѣнію, формулировано слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \equiv N \\ | \\ Cl \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} = HCl + \begin{array}{cc} C_6H_5 & OH \\ | & | \\ N = & N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5OH \\ N \equiv N \end{array}$$

хлористый діазоній; syn-діазогидратъ; фенолъ

и образованіе хлорбензола:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \equiv N \\ | \\ Cl \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{cc} C_6H_5 & Cl \\ | & | \\ N = & N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5Cl \\ N \equiv N \end{array}$$

хлорист. syn-діазосоединеніе; хлорбензолъ

Реакціи между солями діазонія и спиртомъ изобразятся такимъ образомъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & OC_2H_5 \\ \dot{N}{\equiv}N & + & | \\ \dot{Cl} & & H \end{matrix} \longrightarrow \left(\begin{matrix} C_6H_5 & OC_2H_5 \\ | & | \\ N{=} & {=}N \\ Cl{-} & {-}H \end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5{-}OC_2H_5 \\ N{\equiv}N \\ Cl{-}H \end{matrix} \Bigg\} \text{ образованіе смѣшанн. эфира}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ \dot{N}{\equiv}N & + & \diagdown \\ \dot{Cl} & & C_2H_5O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5{-}H \\ N{\equiv}N \\ ClOC_2H_5; \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{расщепленіе на HCl} \\ \text{и } C_2H_4O \text{ (альдегидъ)} \end{matrix} \Bigg\} \text{ образованіе углеводорода.}$$

Такъ какъ эти замѣщенія не могутъ быть объяснены при помощи формулы $C_6H_5 \cdot N{\equiv}N \cdot Cl$ (**312**), то она должна быть отброшена.

Но syn-діазосоединенія по большей части очень неустойчивы; они легко перегруппировываются въ anti-діазосоединенія, въ которыхъ фенильная группа и кислотный остатокъ стоятъ далеко другъ отъ друга и поэтому не могутъ соединяться:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & X \\ | & | \\ N{=} & {=}N \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_6H_5 & \\ | & \\ N{=} & {=}N \\ & | \\ & X \end{matrix}$$

syn-діазосоединеніе; C_6H_5 и X могутъ соединиться другъ съ другомъ

anti-діазосоединеніе C_6H_5 и X не могутъ соединиться другъ съ другомъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ Ганчу дѣйствительно удалось выдѣлить эти промежуточные продукты и тѣмъ самымъ дать доказательство своихъ положеній. При діазотированіи p-хлоранилина $ClC_6H_4NH_2$ при прибавленіи ціановыхъ солей не получается сразу p-хлорбензонитрилъ ClC_6H_4CN, но могъ быть выдѣленъ промежуточный продуктъ, желтое соединеніе $ClC_6H_4N_2CN$, который при соприкосновеніи съ мѣднымъ порошкомъ бурно выдѣляетъ азотъ и переходитъ въ нитрилъ. Это ціанистое соединеніе syn-формы p-хлордіазобензола однако очень мало устойчиво; оно бурно переходитъ въ изомерное соединеніе (въ anti-форму), на которую порошокъ мѣди совершенно не дѣйствуетъ. Итакъ мы видимъ, что стереохимическія построенія довольно удовлетворительно разъясняютъ намъ наблюдаемыя явленія.

Однако могъ быть поставленъ вопросъ, не представляетъ ли собою первичное неустойчивое ціанистое соединеніе фенилдіазонія

$$\begin{matrix} C_6H_5NCN \\ \vert\vert\vert \\ N \end{matrix}.$$

Отвѣтъ можетъ быть только отрицательный. Въ противномъ случаѣ это ціанистое производное должно было бы походить на ціанистый калій, т. е. въ водныхъ растворахъ оно должно было бы давать щелочную реакцію, проводить электрическій токъ, растворяться въ водѣ и, какъ другія соли діазонія, быть безцвѣтнымъ. Однако ничего этого нѣтъ. Напротивъ, Ганчъ нашелъ, что ціанистый анизолдіазоній $CH_3OC_6H_4N_2 \cdot CN$ представляетъ собою вещество, обладающее въ растворѣ этими свойствами, который поэтому нужно разсматривать, какъ ціанистое производное діазонія.

Металлическія производныя діазосоединеній (anti-форма) $\begin{matrix} Ar \cdot N \\ \Vert \\ N \cdot OMe \end{matrix}$ при дѣйствіи кислотъ очень легко переходятъ въ нитрозамины. Свободный anti-діазогидратъ перегруппировывается при этомъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{ccc} Ar\cdot N & & Ar\cdot NH \\ \| & \rightarrow & \| \\ N\cdot OH & & NO \end{array}$$

anti-діазогидратъ — нитрозаминъ

Оба соединенія относятся другъ къ другу, какъ кислота къ псевдокислотѣ. Anti-діазогидратъ даетъ реакціи на гидроксильную группу и по большей части крайне неустойчивъ (въ растворѣ). Въ немъ онъ легко переходитъ въ свою псевдокислоту (нитрозаминъ), изъ которой дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей почти моментально можно получить снова металлическое производное анти-діазосоединенія.

Нитрозаминъ, соотвѣтственно своей формулѣ, оказывается индифферентнымъ къ дѣйствующимъ на anti-діазогидраты реактивамъ, соединеніямъ съ гидроксильной группой; его природа псевдокислоты проявляется въ томъ, что онъ представляетъ собою не электролитъ съ нейтральной реакціей и не даетъ аммонійной соли съ сухимъ амміакомъ (**291**), тогда какъ anti-діазогидратъ даетъ эту реакцію.

315. Значеніе соединеній діазонія ограничивается однако не только такими реакціями, при которыхъ освобождаются оба атома азота. Напротивъ, существуютъ реакціи, при которыхъ атомы азота остаются въ молекулѣ. При помощи этихъ реакцій получаются также важныя соединенія.

1) При дѣйствіи первичныхъ и вторичныхъ ароматическихъ аминовъ на соли діазонія получаются діазоамидосоединенія:

$$C_6H_5N_2\cdot \boxed{Cl + H}HNC_6H_5 = \underset{\text{діазоамидобензолъ}}{C_6H_5N_2\cdot NHC_6H_5} + HCl.$$

Они получаются также при дѣйствіи азотистой кислоты на свободный анилинъ. Эту реакцію можно представить себѣ такъ, что сначала получается гидратъ окиси фенилдіазонія, который реагируетъ сейчасъ же дальше съ одной молекулой анилина:

$$\text{I.}\quad C_6H_5NH_2 + HNO_2 = H_2O + C_6H_5N_2OH.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N_2\boxed{OH + H}HNC_6H_5 = C_6H_5N = N\cdot NHC_6H_5 + H_2O.$$

Діазоамидосоединенія имѣютъ желтый цвѣтъ, кристалличны и не соединяются съ кислотами. При обработкѣ азотистой кислотой въ кислыхъ растворахъ они переходятъ въ соли діазонія:

$$C_6H_5\cdot N = N\cdot NHC_6H_5 + HNO_2 + 2HCl = 2C_6H_5N_2Cl + 2H_2O.$$

Характернымъ для діазоамидосоединеній является ихъ превращеніе въ изомерныя амидоазосоединенія, происходящія при нагрѣваніи съ солянокислымъ анилиномъ:

$$C_6H_5N{=}N{-}HN\langle C_6H_4 \rangle H \longrightarrow C_6H_5N{=}N\langle C_6H_4 \rangle NH_2.$$

діазоамидобензолъ — амидоазобензолъ

Въ амидоазосоединеніяхъ амидогруппа находится въ параположеніи къ азогруппѣ. Если же это положеніе замѣщено, то она встаетъ

въ ортоположеніе. Многія производныя амидоазобензола, какъ и самъ онъ, представляютъ собою пигменты (**330**).

Превращеніе діазоамидобензола въ амидоазобензолъ должно было бы быть по вышеприведеннымъ уравненіямъ мономолекулярнымъ („Неорг. Хим.", п. **50**). Гольдшмидтъ показалъ, что оно такъ и есть на самомъ дѣлѣ. Онъ растворялъ діазоамидобензолъ въ анилинѣ и по истеченіи опредѣленныхъ промежутковъ времени опредѣлялъ количество свободнаго діазоамидобензола.

Для того, чтобы произвести это превращеніе, обыкновенно прибавляютъ солянокислаго анилина, который дѣйствуетъ на реакцію, какъ катализаторъ, ускоряя ее; ибо постоянная скорости возрастала пропорціонально прибавленному количеству этой анилиновой соли.

2) Съ третичными аминами соли діазонія реагируютъ такимъ образомъ, что происходитъ связь по параположенію амина, т. е. получаются амидоазосоединенія:

$$C_6H_5N_2Cl + HC_6H_4N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5N = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2.$$

диметиланилинъ — диметиламидоазобензолъ.

3) Съ фенолами въ присутствіи ѣдкихъ щелочей соли діазонія аналогичнымъ образомъ даютъ оксіазосоединенія:

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + HC_6H_4OH = C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4OH + HCl.$$

фенолъ — оксіазобензолъ

Изъ оксіазобензола получаются тоже очень важные пигменты (**332**).

Гидразины.

316. Важнѣйшимъ изъ этого ряда соединеній является фенилгидразинъ $C_6H_5NH \cdot NH_2$, о которомъ мы уже говорили довольно часто при разсмотрѣніи альдегидовъ, кетоновъ и сахаровъ въ жирномъ ряду.

Онъ получается возстановленіемъ солей діазонія. Такъ хлористый фенилдіазоній при смѣшеніи съ вычисленнымъ количествомъ хлористаго олова въ солянокисломъ растворѣ даетъ солянокислый фенилгидразинъ:

$$C_6H_5N_2Cl + 4H = C_6H_5NH—NH_2 \cdot HCl.$$

Другой способъ приготовленія его состоитъ въ томъ, что сначала соль діазонія переводятъ при помощи сѣрнистокислыхъ щелочныхъ солей въ соль сѣрнистой кислоты; соль эту возстановляютъ при помощи цинковой пыли и уксусной кислоты и наконецъ кипяченіемъ съ соляной кислотой отщепляютъ сульфогруппу:

$$I.\ C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5N = NSO_3Na + NaCl.$$

діазобензосульфокислый натрій

$$II.\ C_6H_5N = N \cdot SO_3Na + 2H = C_6H_5NH \cdot NH \cdot SO_3Na.$$

соль фенилгидразинсульфокислоты.

$$III.\ C_6H_5NH \cdot NHSO_3Na + H_2O = C_6H_5NH \cdot NH_2 + NaHSO_4.$$

фенилгидразинъ.

Этотъ повидимому сложный пріемъ при выполненіи его оказывается очень простымъ, такъ какъ не нужно выдѣлять въ свободномъ видѣ ни

одного изъ промежуточныхъ продуктовъ. Достаточно къ раствору соли діазонія прибавить кислой сѣрнистокислой соли, затѣмъ примѣшивать туда же уксусной соли и цинковой пыли, отфильтровать отъ избытка послѣдней и обработать фильтратъ дымящейся соляной кислотой. При этомъ получается хлористоводородная соль $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$, довольно трудно растворимая въ холодной водѣ и почти совсѣмъ нерастворимая въ крѣпкой соляной кислотѣ.

Фенилгидразинъ представляетъ собой безцвѣтную маслянистую жидкость, бурѣющую на воздухѣ. При охлажденіи онъ затвердѣваетъ; плавится при $+17{,}5^0$ и кипитъ при 241^0; при кипѣніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ происходитъ очень слабое разложеніе, въ водѣ растворимъ плохо.

Энергичнымъ возстановленіемъ фенилгидразинъ разлагается на анилинъ и амміакъ. Окисляется онъ чрезвычайно легко. Такъ напр., при дѣйствіи на него щелочнаго раствора мѣди онъ даетъ воду, азотъ и бензолъ. Сѣрнокислая соль его уже при помощи окиси ртути окисляется снова въ соль діазонія, однако окисленіе идетъ по большей части дальше, при чемъ происходитъ замѣщеніе азота. Фенилгидразинъ обладаетъ всѣми свойствами основного амина и даетъ хорошо кристаллизующіяся соли.

Формула $C_6H_5 \cdot NHNH_2$ приписывается гидразину на основаніи слѣдующихъ соображеній: при обработкѣ вторичнаго амина азотистой кислотой получается соотвѣтствующій нитрозаминъ:

$$C_6H_5N{<}^{H}_{CH_3} \rightarrow C_6H_5N{<}^{NO}_{CH_3} .$$

При возстановленіи онъ даетъ асимметричный фенилметилгидразинъ $C_6H_5N{<}^{NH_2}_{CH_3}$, который можетъ быть полученъ изъ фенилгидразина. Именно, если на фенилгидразинъ дѣйствовать натріемъ, то замѣщается одинъ водородный атомъ и при обработкѣ этого натріеваго соединенія іодистымъ метиломъ получается метильное производное:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5N{<}^{NH_2}_{Na} \rightarrow C_6H_5N{<}^{NH_2}_{CH_3} .$$

Соединенія съ непредѣльной боковой цѣпью.
Углеводороды.

317. Стиролъ $C_6H_5CH = CH_2$, названный такъ потому, что онъ содержится въ стираксовой смолѣ, можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ коричной кислоты, которая при этомъ отщепляетъ CO_2. Онъ представляетъ собой жидкость съ пріятнымъ запахомъ и точкой кипѣнія 146^0. Быстро при нагрѣваніи или медленно при обыкновенной температурѣ стиролъ превращается въ стеклянистую массу ме-

тастиролъ, полимеръ съ неизвѣстнымъ молекулярнымъ вѣсомъ. Стиролъ, какъ всѣ вещества съ двойной связью, вступаетъ въ реакціи присоединенія: при обработкѣ азотной кислотой получается нитросоединеніе, у котораго группа CO_2 стоитъ въ боковой цѣпи, нитростиролъ $C_6H_5 \cdot CH = CHNO_2$. Строеніе этого соединенія видно изъ того, что оно получается также конденсаціей бензойнаго альдегида съ нитрометаномъ:

$$C_6H_5C\overset{H}{\boxed{O + H_2}}CHNO_2 = C_6H_5CH{=}CHNO_2 + H_2O.$$

Фенилацетиленъ $C_6H_5 \cdot C{\equiv}CH$ можетъ быть полученъ обработкой продукта дѣйствія PCl_5 на ацетофенонъ $C_6H_5 \cdot CCl_2CH_3$ ѣдкимъ кали, или же при нагрѣваніи съ водой мѣдной соли фенилпропіоловой кислоты $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot COOH$. Онъ проявляетъ свойства, аналогичныя ацетилену; напр., онъ даетъ металлическія соединенія. При раствореніи въ крѣпкой сѣрной кислотѣ онъ присоединяетъ молекулу воды и переходитъ въ ацетофенонъ.

Спирты и альдегиды.

318. Изъ спиртовъ долженъ быть названъ коричный спиртъ $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$. Онъ представляетъ собой кристаллическое тѣло и находится въ видѣ эфира въ стираксѣ, пахнетъ гіацинтами. При осторожномъ окисленіи даетъ коричную кислоту, при болѣе сильномъ—бензойную.

Коричный альдегидъ $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C^{H}_{O}$ является главной составной частью коричнаго масла и можетъ быть выдѣленъ оттуда въ видѣ его бисульфитнаго соединенія. Онъ представляетъ собою масло съ пріятнымъ запахомъ, кипящее при 246°, которое подъ дѣйствіемъ крѣпкихъ кислотъ осмоляется и съ аммiакомъ даетъ соединеніе $N_2(C_6H_5C_3H_3)_3$, т. е. реагируетъ съ нимъ аналогично бензойному альдегиду.

Непредѣльныя кислоты.

319. Наиболѣе важной изъ нихъ является коричная кислота $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2H$; она находится въ перувіанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ и въ стираксѣ. Синтетически ее можно получить при помощи реакціи Перкина: кипятятъ бензойный альдегидъ съ уксуснокислымъ натріемъ, при чемъ ангидридъ уксусной кислоты служитъ водоотнимающимъ средствомъ;

$$C_6H_5C \cdot \overset{H}{\boxed{O + H_2}}CH \cdot CO_2Na = \underset{\text{коричная кислота}}{C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2Na} + H_2O.$$

Для реакціи Перкина можно примѣнять замѣщенныя бензойнаго альдегида точно такъ же, какъ гомологи уксусной и двуосновныхъ кислотъ; слѣдовательно, при помощи этой реакціи можно получить большое число ароматическихъ одноатомныхъ непредѣльныхъ кислотъ.

Коричная кислота можетъ быть также получена дѣйствіемъ хлористаго бензилидена $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ на уксуснокислый натрій.

Другой синтезъ производится слѣдующимъ образомъ: малоновая кислота въ присутствіи аммiака, какъ катализатора, легко конденсируется съ бензойнымъ аль-

дегидомъ, при чемъ происходитъ отщепленіе $1CO_2$, такъ что получается коричная кислота:

$$(HO_2C)_2C\,\boxed{H_2 + O}\,HC \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H + CO_2 + H_2O\,.$$
малоновая кисл.

Коричная кислота кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ, трудно растворима въ холодной водѣ и плавится при 134^0. Она обладаетъ всѣми свойствами тѣлъ съ двойной связью, т. е. обладаетъ способностью присоединенія и возстановляетъ растворъ хамелеона и соды.

Структурная формула ея предвидитъ два стереоизомера:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HC-CO_2H \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array}.$$

Замѣчательно то, что извѣстны три (возможно и больше) коричныхъ кислоты—обыкновенная, алло- и изокоричная кислота. Значитъ здѣсь мы встрѣчаемъ противорѣчіе теоріи.

Соединенія съ нѣсколькими одинаковыми группами замѣщенія.

320. Производныхъ бензола и его гомологовъ съ нѣсколькими группами замѣщенія извѣстно много. Водородные атомы этихъ углеводородовъ могутъ быть замѣщены какъ одинаковыми, такъ и различными группами. Въ первомъ случаѣ для бензола извѣстны три изомерныхъ дву- и трехзамѣщенныхъ. У гомологовъ бензола группы замѣщенія могутъ находиться цѣликомъ или отчасти въ боковыхъ цѣпяхъ. Такъ напр., мыслимы слѣдующія изомерныя соединенія $C_7H_6Cl_2$:

I: CH_3, Cl, Cl; II: Cl, CH_3, Cl; III: Cl, CH_3, Cl; IV: Cl, CH_3, Cl

V: Cl, CH_3, Cl; VI: Cl, CH_3, Cl; VII: CH_2Cl, Cl

VIII: CH_2Cl, Cl; IX: Cl, CH_2Cl; X: $CHCl_2$

Въ дѣйствительности изъ большого количества соединеній, возможныхъ теоретически, извѣстны многія: слѣдовательно здѣсь передъ нами большая область, изъ которой мы выберемъ только наиболѣе важныя.

Но и у тѣхъ немногихъ соединеній, которыя здѣсь могутъ быть названы, нецѣлесообразно было бы опредѣлять положеніе группъ замѣщенія

для каждаго въ отдѣльности. Вмѣсто этого въ концѣ отдѣла будутъ даны общіе способы опредѣленія положенія этихъ группъ.

I. Поли-сульфокислоты.

321. При нагрѣваніи бензола и его гомологовъ съ дымящейся сѣрной кислотой до высокой температуры получаются ди- и трисульфокислоты, аналогичныя по своимъ свойствамъ моносульфокислотамъ. Бензолъ, обработанный такимъ способомъ, даетъ главнымъ образомъ метадисульфокислоту. При продолжительномъ нагрѣваніи послѣдняя переходитъ отчасти въ парадисульфокислоту.

II. Полигалоидныя соединенія

322. могутъ быть получены прямымъ воздѣйствіемъ хлора или брома на ароматическіе углеводороды. Если въ нихъ уже есть одинъ атомъ галоида, то второй вступающій галоидъ становится въ парaположеніе и получается только очень небольшое количество ортосоединенія. m-дихлор-(или дибром-) бензолъ получается изъ m-динитробензола (**328**) возстановленіемъ и послѣдующимъ діазотированіемъ. У бензола удается дальнѣйшимъ хлорированіемъ замѣстить всѣ шесь атомовъ водорода. Такимъ образомъ получается C_6Cl_6, гексахлорбензолъ, образующій безцвѣтныя иглы съ точкой плавленія 229°. Напротивъ, у толуола не могутъ быть замѣщены хлоромъ всѣ водородные атомы. Здѣсь удалось получить только соединенія $C_6HCl_4 \cdot CCl_3$ (тетрахлорбензотрихлоридъ) и $C_6Cl_5 \cdot CH \cdot Cl_2$ (пентахлорбензальхлоридъ), такъ какъ при попыткахъ дальнѣйшаго хлорированія происходитъ расщепленіе молекулы. Аналогичныя явленія мы видимъ и въ жирномъ ряду.

Для приготовленія полигалоидныхъ производныхъ гомологовъ бензола можно пользоваться тѣми же самыми способами, какіе примѣняются и для полученія моногалоидныхъ соединеній (**282**). Если, наприм., нужно замѣстить въ толуолѣ только водороды метильной группы, то дѣйствуютъ хлоромъ или бромомъ при повышенной температурѣ; такимъ образомъ получаются другъ за другомъ $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, хлористый бензилъ, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, хлористый бензилиденъ, и $C_6H_5CCl_3$, трихлорбензилъ. Если же хлорированіе должно произойти только въ ядрѣ, то дѣйствуютъ хлоромъ при обыкновенной температурѣ въ присутствіи небольшого количества іода. Если, наконецъ, хотятъ получить соединеніе типа $C_6H_4Cl — CH_2Cl$, то примѣняютъ оба способа поочередно.

Хлористый бензилиденъ (точка кипѣнія 206°) и трихлорбензилъ (точка кипѣнія 213°) примѣняются въ техникѣ; мы видѣли уже, что первый примѣняется для полученія бензойнаго альдегида (**309**), а второй—бензойной кислоты (**306**).

Извѣстны также продукты присоединенія хлора и брома къ бензолу и нѣкоторымъ гомологамъ. Производныя бензола имѣютъ формулы $C_6H_6Cl_6$ и $C_6H_6Br_6$,

шестихлористый и шестибромистый бензолъ. Оба они получаются при дѣйствіи избытка галоида на бензолъ на солнечномъ свѣтѣ; хлоропроизводныя образуются въ двухъ изомерныхъ формахъ.

III. Многоатомные фенолы.

Какъ выше уже замѣчено, фенолъ гораздо легче поддается дѣйствію окислителей, чѣмъ бензолъ. Еще легче окисляются многоатомные фенолы; многіе изъ нихъ въ щелочномъ растворѣ являются даже сильными возстановителями.

Двуатомные фенолы.

323. Ортосоединеніе находится во многихъ смолахъ и носитъ названіе пирокатехина; его можно получить сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали орто-фенолсульфоновой кислоты. Пирокатехинъ кристалличенъ и легко растворяется въ водѣ (точка плавленія 104°). Его щелочные растворы подъ дѣйствіемъ кислорода воздуха дѣлаются сначала зелеными, а потомъ черными. Водный растворъ уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ изъ раствора азотнокислаго серебра свободный металлъ; хлорнымъ желѣзомъ онъ окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Монометиловый эфиръ пирокатехина $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\ 1\\ OH\ \ 2\end{matrix}\right.$, гваяколъ, находится въ буковой смолѣ.

Резорцинъ, метадіоксибензолъ $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\ 1\\ OH\ 3\end{matrix}\right.$ (точка плавленія 119°) получается въ техникѣ сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали m-фенилендисульфоновой кислоты $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SO_3H\ 1\\ SO_3H\ 3\end{matrix}\right.$; хлорное желѣзо даетъ темнофіолетовое окрашиваніе; бромной водой окисляется въ трибромрезорцинъ, послѣдній кристалличенъ, безцвѣтенъ, но буръетъ на воздухѣ и легко растворимъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ.

Для гидрохинона, парадіоксибензола, (точка плавленія 170°) особенно характерно то, что при окисленіи онъ переходитъ въ *хинонъ* $C_6H_4O_2$, при чемъ отдаетъ два атома водорода; наоборотъ, послѣдній при возстановленіи легко даетъ гидрохинонъ. Вслѣдствіе своихъ возстановительныхъ свойствъ онъ примѣняется въ фотографіи, какъ проявитель. Съ аммiакомъ онъ даетъ сложныя соединенія красно-бураго цвѣта; самъ онъ и его изомеры легко растворимы въ водѣ.

Трехатомные фенолы.

324. Пирогаллолъ $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\ 1\\ OH\ 2\\ OH\ 3\end{matrix}\right.$ получается нагрѣваніемъ гал-

ловой кислоты, которая при этомъ отщепляетъ CO_2:

$$\underset{\text{галловая кислота}}{C_6H_2(OH)_3CO_2H} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Пирогаллолъ (точка плавленія 132°)—кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ. Въ щелочномъ растворѣ онъ представляетъ сильный возстановитель, легко поглощаетъ, напр., на воздухѣ кислородъ (окрашиваясь въ бурый цвѣтъ) и поэтому примѣняется при анализѣ газовъ. Однако при этомъ окисленіи получается при нѣкоторыхъ обстоятельствахъ немного окиси углерода. Также употребляется въ качествѣ проявителя.

Флороглюцинъ $C_6H_3\begin{cases}OH\ 1\\ OH\ 3\\ OH\ 5\end{cases}$, симметрическій тріоксибензолъ, получается изъ различныхъ смолъ при сплавленіи ихъ съ ѣдкимъ кали. Онъ кристалличенъ и окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ темный фіолетовый цвѣтъ. Замѣчательна реакція его образованія, открытая Байеромъ, при нагрѣваніи натріймалоноваго эфира, при чемъ три молекулы послѣдняго конденсируются, выдѣляя четыре молекулы спирта и CO_2:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad \boxed{C_2H_5O}\,CO \\
CO_2C_2H_5-\boxed{H}\,CNa \qquad\qquad CNa\,\boxed{H}-CO_2C_2H_5 \\
\boxed{C_2H_5O}\,CO \qquad\qquad\qquad CO\,\boxed{OC_2H_5} \qquad = \\
\qquad\qquad\quad \boxed{H}\,CH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad \boxed{CO_2}\,\boxed{C_2H_5 + HO}\,H
\end{array}
$$

$$
= 4C_2H_5OH + CO_2 + \begin{array}{c}
CO \\
CO_2C_2H_5-CNa \quad CNa\cdot CO_2C_2H_5 \\
| \qquad\qquad | \\
OC \qquad\quad CO \\
CH_2
\end{array}
$$

Этотъ продуктъ конденсаціи при подкисленіи (при чемъ атомы натрія замѣщаются водородомъ) даетъ сложный эфиръ флороглюцинтрикарбоновой кислоты. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали группы $(-CO_2C_2H_5)$ замѣщаются водородомъ и получается чистый флороглюцинъ.

По вышеприведенной схемѣ флороглюцинъ долженъ былъ бы имѣть структуру I:

$$\text{I}\quad \begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ OC & & CO \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{ccc} & OH & \\ & & \\ HO & & OH \\ & & \end{array}$$

т. е. быть гексаметиленомъ, въ которомъ три метиленныхъ группы (CH_2) замѣщены карбонилами; поэтому его нужно было бы назвать трикетогексаметиленомъ. Дѣйствительно, было показано, что флороглюцинъ можетъ реагировать такъ, какъ будто бы онъ имѣетъ это строеніе; напр., съ тремя молекулами гидроксиламина онъ образуетъ тріоксимъ. Съ другой стороны онъ все же проявляетъ характеръ фенола, такъ напр., съ хлористымъ ацетиломъ даетъ тріацетопроизводное. Слѣдовательно, онъ реагируетъ въ двухъ тавтомерныхъ формахъ, именно, какъ производное гексаметилена и какъ тригидроксибензолъ (II).

Слѣдовательно, флороглюцинъ представляетъ собой замѣчательный случай перехода производнаго отъ бензола въ производное гексаметилена только вслѣдствіе интрамолекулярнаго передвиженія атомовъ(водородовъ гидроксильныхъ группъ).

Этимъ объясняется также и то явленіе, что при обработкѣ флороглюцина (и другихъ высшихъ феноловъ) ѣдкимъ кали и предѣльнымъ іодопроизводнымъ, предѣльные углеводородные радикалы связываются съ углеродомъ вмѣсто кислорода; объясняется это тѣмъ, что водородъ метиленныхъ группъ въ тавтомерной формѣ долженъ быть способнымъ замѣщаться металломъ (**213**).

Высшіе фенолы.

325. Изъ нихъ особеннаго вниманія заслуживаетъ гексаоксибензолъ $C_6(OH)_6$, каліевое соединеніе котораго $C_6(OK)_6$ образуется при полученіи калія и при лежаніи на воздухѣ пріобрѣтаетъ взрывчатыя свойства („Неорг. Хим." п. **227**). Его можно получить нагрѣваніемъ калія въ струѣ окиси углерода. Слѣдовательно, здѣсь мы имѣемъ прямой синтезъ производнаго бензола. При перегонкѣ надъ цинковой пылью гексаоксибензолъ превращается въ бензолъ. Гексаоксибензолъ представляетъ собой бѣлое кристаллическое тѣло, обладающее большой склонностью къ реакціямъ окисленія.

IV. Хиноны.

326. Подъ хинонами понимаютъ соединенія, получаемыя изъ дигидроксильныхъ производныхъ ароматическаго ряда отщепленіемъ двухъ водородныхъ атомовъ:

$$\underset{\text{діоксибензолъ}}{C_6H_6O_2} - 2H = \underset{\text{хинонъ}}{C_6H_4O_2}.$$

Простѣйшимъ хинономъ является бензохинонъ или, короче, хинонъ. Онъ получается при окисленіи многихъ парапроизводныхъ бензола, напр. параамидофенола $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 & 1\\ \diagdown OH & 4\end{matrix}$, сульфаниловой кислоты $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 & 1\\ \diagdown SO_3H & 4\end{matrix}$, парафенолсульфиновой кислоты $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH & 1\\ \diagdown SO_3H & 4\end{matrix}$, но также и при окисленіи анилина хромовой кислотой;

послѣдній способъ полученія обыкновенно и примѣняется. Мы уже видѣли, что хинонъ получается также окисленіемъ гидрохинона (**323**), который со своей стороны получается возстановленіемъ хинона. Изъ двухъ другихъ діоксибензоловъ пирокатехинъ (орто-діоксибензолъ) окисленіемъ его окисью серебра также превращается въ неустойчивый хинонъ; изъ резорцина хинона не получено.

Хиноны по большей части окрашены въ желтый цвѣтъ, обладаютъ своеобразнымъ острымъ запахомъ, перегоняются (разлагаясь) съ парами воды и обладаютъ окислительными свойствами. Строеніе бензохинона лучше всего выражается схемой I:

```
     I               II               III               IV
     CO            C=NOH            C=NOH              CH2
 HC/    \CH      HC/    \CH      HC/    \CH        HC/    \CH
  ||    ||        ||    ||        ||    ||          ||    ||
 HC\    /CH      HC\    /CH      HC\    /CH        HC\    /CH
     CO              CO            C=NOH              CH2
```

Такая формула предполагаетъ, что хинонъ обладаетъ двумя кетонными функціями и имѣетъ двѣ двойныхъ связи. Его свойства согласуются съ этимъ предположеніемъ. Такъ, его кетонныя функціи проявляются при дѣйствіи гидроксиламина, при чемъ сначала образуется монокси мъ II, а потомъ діоксимъ хинона (III).

Присутствіе двойной связи видно изъ способности присоединенія; хинонъ можетъ присоединять четыре атома брома. На основаніи вышесказаннаго хинонъ, собственно говоря, вовсе не является производнымъ бензола, но представляетъ собой пара-дикетонъ дигидробензола (IV).

327. Замѣчательные хиноны пентаметилена получаются при окисленіи гексаоксибензола въ щелочномъ растворѣ. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать кроконовую кислоту $C_5H_2O_5$, тѣло ярко-желтаго цвѣта, которое слабыми возстановителями превращается въ безцвѣтное вещество, при окисленіи снова дающее первоначальную кислоту. Кроконовая кислота при окисленіи переходитъ въ лейконовую кислоту $C_5O_5 + 4H_2O$, которой, принимая во вниманіе то обстоятельство, что она даетъ пентоксимъ $(C = NOH)_5$, приписываютъ структуру

```
      CO–CO
OC<         >CO + 4H2O.
       CO
```

V. Полинитросоединенія.

328. Нитрированіемъ бензола дымящейся азотной кислотой при повышенной температурѣ получаютъ мета-динитробензолъ, кристаллизующійся въ безцвѣтныхъ иглахъ съ точкой плавленія 90°. Такъ какъ онъ можетъ быть взорванъ при помощи гремучей ртути, то онъ и при-

мѣняется, какъ взрывчатое вещество въ техникѣ. Продуктъ его возстановленія m-фенилендіаминъ служитъ для изготовленія анилиновыхъ пигментовъ. Вмѣстѣ съ метасоединеніемъ получается небольшое количество и ортодинитробензола, тогда какъ количество парасоединенія совсѣмъ ничтожно. При болѣе сильномъ нитрированіи, именно при нагрѣваніи m-динитробензола съ смѣсью азотной и дымящейся сѣрной кислотъ до 140° получается симметричный тринитробензолъ (1, 3, 5).

Въ многократно нитрированныхъ бензолахъ водородные атомы и нитрогруппы обладаютъ значительно большей подвижностью въ сравненіи съ мононитробензоломъ, въ которомъ она ничтожна; напр., m-динитробензолъ при окисленіи переходитъ въ динитрофенолъ, тринитробензолъ въ пикриновую кислоту или тринитрофенолъ:

$$C_6H_4(NO_2)_2 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2OH; \qquad C_6H_3(NO_2)_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

m-динитробензолъ — динитрофенолъ — тринитробензолъ — пикриновая кислота.

Что же касается нитрогруппъ, то въ орто- и парадинитробензолахъ одна изъ нихъ подъ дѣйствіемъ этилата или метилата натрія способна цѣликомъ замѣщаться группами OC_2H_5 или соотвѣтственно OCH_3:

$$C_6H_4\left\langle{NO_2 \atop NO_2}\right. + NaOCH_3 = C_6H_4\left\langle{OCH_3 \atop NO_2}\right. + NaNO_2.$$

орто- и пара-

Удивительно то, что у m-динитробензола этого обмѣна не происходитъ. Затѣмъ о-динитробензолъ при кипяченіи съ растворомъ ѣдкаго натра даетъ нитрофенолъ, а при нагрѣваніи со спиртовымъ растворомъ амміака—нитранилинъ:

$$C_6H_4\left\langle{\boxed{NO_2\,1 + Na}OH \atop NO_2\,2}\right. = NaNO_2 + C_6H_4\left\langle{OH \atop NO_2}\right.$$

$$C_6H_4\left\langle{NO_2\,1 \atop NO_2\,2}\right. + HNH_2 = C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NO_2}\right. + HNO_2.$$

Тринитробутилксилолъ (съ третичной бутильной группой) вслѣдствіе своего мускуснаго запаха примѣняется въ парфюмеріи. Въ торговлѣ онъ извѣстенъ подъ названіемъ тонкинскаго масла или искусственнаго мускуса.

VI. Многоатомныя амидосоединенія и ихъ производныя.

329. Они получаются возстановленіемъ полинитросоединеній; изъ бензольныхъ производныхъ получается такимъ образомъ легче всего м е т а ф е н и л е н д і а м и н ъ $C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2\ 1 \\ \diagdown NH_2\ 3 \end{matrix}$.

Парасоединеніе легко можетъ быть получено изъ амидоазобензола (**315**) возстановленіемъ его при помощи олова и соляной кислоты:

$$\begin{matrix} & \overset{1}{} \quad \overset{4}{} & \\ C_6H_5N = & N \cdot C_6H_4NH_2, \\ + H_2 & H_2 \end{matrix}$$

который при этомъ даетъ анилинъ и р - ф е н и л е н д і а м и н ъ.

Ортодіамины легко реагируютъ съ 1·2-дикетонами, при чемъ получаются х и н о к с а л и н ы:

$$\begin{matrix} NH_2 & OCR \\ NH_2 & OCR' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N=CR \\ | \\ N=CR' \end{matrix}.$$

хиноксалинъ

Многоатомныя амидосоединенія сходны по своей легкой окисляемости съ многоатомными фенолами. Многія изъ нихъ окрашиваются на воздухѣ вслѣдствіе окисленія.

Азопигменты.

330. Азопроизводныя многоатомныхъ амидосоединеній называются азопигментами и примѣняются для крашенія тканей. Они представляютъ собой азобензолы, водородные атомы которыхъ замѣщены амидогруппами. Сюда относятъ также и такія производныя азобензола, въ которыхъ водородъ замѣщенъ гидроксильными или сульфогруппами. Въ дальнѣйшемъ мы будемъ говорить и о нихъ.

Не всѣ окрашенныя вещества способны окрашивать ткани, т. е. не всѣ они способны давать съ волокнами ткани окрашенныя соединенія, которыхъ нельзя было бы удалить треніемъ или мытьемъ (водой или мыломъ). Только тѣ вещества, которыя обладаютъ свойствомъ прочно соединяться съ тканью, представляютъ собою пигменты. Поэтому нужно различать окрашенное соединеніе отъ пигментовъ. Такъ напр., азобензолъ окрашенъ въ яркій желтокрасный цвѣтъ, но онъ все же не пигментъ. Но если въ него ввести группу атомовъ, которая сообщаетъ соединенію основной или кислотный характеръ, то получается пигментъ, напр. амидоазобензолъ. В и т т ъ высказалъ предположеніе, что красильная способность вообще зависитъ отъ двухъ факторовъ. При чемъ однимъ изъ условій является присутствіе опредѣленной группы атомовъ, которую онъ

называетъ хромофорой. Сюда относится азогруппа N=N, нитрогруппа и другія. Если кромѣ того — и это является вторымъ факторомъ— такія вещества съ хромофорной группой содержатъ еще группы NH_2-, SO_3H-, CO_2H- или OH, ауксохромныя группы, то мы имѣемъ пигментъ. Примѣромъ такого пигмента является амидоазобензолъ. Нитробензолъ имѣетъ хромофорную нитрогруппу, но самъ окрашенъ только въ очень слабый желтый цвѣтъ; наоборотъ нитранилины — пигменты.

331. Во многихъ случаяхъ для того, чтобы окрасить шелкъ, шерсть или бумагу достаточно внести ихъ въ растворъ пигмента. Такъ какъ пигментъ сначала былъ растворенъ въ водѣ, но не можетъ быть затѣмъ отдѣленъ отъ волоконъ мытьемъ, то значитъ съ нимъ произошло какое-то измѣненіе. Поэтому допускаютъ, что пигментъ образуетъ съ составными частями животнаго или растительнаго волокна соединеніе вродѣ соли, такъ какъ пигменты всегда имѣютъ основной или кислотный характеръ. (Примѣромъ можетъ служить розанилинъ).

Напротивъ, въ другихъ случаяхъ волокна при погруженіи въ растворъ пигмента не удерживаютъ его на себѣ. Многіе пигменты, которые могутъ прямо закрѣпляться на животныхъ волокнахъ (шелкъ, шерсть), не удерживаются на волокнахъ растительныхъ (хлопчатая бумага). Поэтому, если нужно произвести окрашиваніе въ такомъ случаѣ, то предназначенную для окраски ткань нужно сначала протравить (импрегнировать) веществомъ, которое даетъ нерастворимыя соединенія какъ съ пигментомъ, такъ и съ волокномъ. Такія вещества, служащія для закрѣпленія пигмента на волокнѣ называются протравами. Обыкновенно это соли слабыхъ основаній или кислотъ, напр., уксуснокислый алюминій, соли окиси желѣза, соединенія олова, затѣмъ таннинъ и т. д. Ткань погружается въ растворъ такой протравы и послѣ того, какъ она ею совершенно пропитается, подвергается дѣйствію высокой температуры (высушивается). При этомъ вышеназванныя соли претерпѣваютъ гидролитическое расщепленіе; окись металла (напр. $Al(OH)_3$ или оловянная кислота) фиксируется на волокнѣ и внутри его въ чрезвычайно мелко раздробленномъ видѣ и пигментъ соединяется съ нею въ такъ называемый лакъ, т. е. нерастворимое соединеніе, которое не можетъ быть уже удалено мытьемъ. Пигменты, соединяющіеся непосредственно съ волокнами ткани, называются субстантивными.

332. Азопигменты получаются дѣйствіемъ хлористаго діазонія на ароматическій аминъ или фенолъ:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \boxed{Cl + H} C_6H_4 N(CH_3)_2 = C_6H_5—N=N—C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HCl$$

хлор. діазоній диметиланилинъ диметиламидоазобензолъ.

$$C_6H_5N_2 \boxed{Cl + H} C_6H_4 OH = C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH + HCl.$$

оксіазобензолъ.

Въ первомъ случаѣ получаются основныя, во второмъ кислыя краски. Мы видѣли (**314**), что при комбинаціи хлористаго діазонія съ ароматическимъ аминомъ сначала получается діазоамидосоединеніе, которое при нагрѣваніи съ солянокислой солью амина переходитъ въ амидоазосоединеніе. При этомъ образованіи амидо- и оксіазосоединенія параатомъ водорода амина или фенола всегда вступаетъ въ реакцію съ хлористымъ діазоніемъ. Если

же этотъ атомъ замѣщенъ, то не образуется пигмента, или же происходитъ только частичное образованіе его.

333. Для полученія оксіазопигментовъ охлажденный льдомъ растворъ хлористаго діазонія медленно приливаютъ къ щелочному раствору фенола или сульфофеноловой кислоты, при чемъ нужно заботиться о томъ, чтобы послѣдній все время оставался слабощелочнымъ, такъ какъ свободная соляная кислота мѣшаетъ образованію пигмента. По прошествіи нѣкотораго времени пигментъ отсаливается поваренной солью, при чемъ онъ выдѣляется въ видѣ хлопьевъ. Послѣдніе освобождаются на фильтрпрессахъ отъ воды и высушиваются, или же идутъ въ продажу въ видѣ влажной массы.

Для полученія амидоазосоединеній смѣшиваютъ водный растворъ хлористаго діазонія съ растворомъ анилиновой соли и осаждаютъ пигментъ поваренной солью; но въ нѣкоторыхъ случаяхъ реакція идетъ только въ спиртовыхъ растворахъ.

Простѣйшіе азопигменты желтаго цвѣта, кристалличны и по большей части нерастворимы въ водѣ и растворимы въ спиртѣ. Иногда удобнѣе вмѣсто самихъ азопигментовъ примѣнять ихъ сульфокислоты, которыя получаются обычнымъ путемъ—обработкой сѣрной кислотой.

Съ введеніемъ алкильныхъ или фенильныхъ группъ, особенно при повышеніи молекулярнаго вѣса, цвѣтъ краски переходитъ черезъ оранжевый и красный въ фіолетовый и голубой.

Ниже дано краткое описаніе нѣкоторыхъ азопигментовъ.

334. Желтый анилиновый представляетъ собою соль амидоазобензола. Теперь онъ примѣняется уже рѣдко, такъ какъ вытѣсненъ другими желтыми пигментами. Хризоидинъ, діамидоазобензолъ $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$ получается изъ хлористаго бензолдіазонія и m-фенилендіамина. Его солянокислая соль кристаллизуется въ красноватыхъ иглахъ, довольно хорошо растворима въ водѣ и окрашиваетъ шелкъ и шерсть прямо, а хлопчатую бумагу только при помощи протравъ. Чернь Бисмарка, тріамидоазобензолъ.

$$H_2N \cdot C_6H_4N = NC_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$$

получается діазотированіемъ одной группы NH_2 m-фенилендіамина и дѣйствіемъ полученнаго соединенія діазонія на вторую молекулу этого основанія:

$$\underset{NH_2}{\langle\;\;\rangle} N_2 \boxed{Cl + H} \underset{NH_2}{\langle\;\;\rangle} NH_2 = HCl + \underset{NH_2}{\langle\;\;\rangle} N{=}N \underset{NH_2}{\langle\;\;\rangle} NH_2 .$$

Уже очень разбавленный растворъ азотистой кислоты даетъ съ m-фенилендіаминомъ бурое окрашиваніе, которое находится въ зависимости отъ образованія черни Бисмарка или родственныхъ съ ней соединеній. Эта реакція очень чувствительна и можетъ служить для открытія ничтожныхъ количествъ азотистой кислоты (напр., въ питьевой водѣ).

Геліантинъ, диметиламидоазобензолсульфоновая кислота, получается при смѣшиваніи воднаго раствора сульфокислоты фенилдіазонія съ солянокислой солью диметиланилина:

$$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \left| \overline{OH + H} \right| C_6H_4N(CH_3)_2 =$$
$$= H_2O + HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \; .$$

Геліантинъ.

Въ качествѣ пигмента онъ почти не употребляется, но его натріевая соль употребляется въ качествѣ индикатора при титрованіи; цвѣтъ раствора этой соли желтый и при подкисленіи пріобрѣтаетъ красный оттѣнокъ. Называется эта соль *метилоранжемъ*.

Резорциновая желть представляетъ собою діоксиазобензолсульфоновую кислоту:

$$HO_3S \cdot C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

и получается изъ резорцина и сульфокислоты бензолдіазонія.

Азопигменты при сильномъ возстановленіи оловомъ и соляной кислотой разлагаются на амидосоединенія. Такъ напр., амидоазобензолъ даетъ при этомъ возстановленіи анилинъ и р-фенилендіаминъ.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + C_3H_4 \begin{cases} NH_2 \; 1 \\ NH_2 \; 4 \end{cases} .$$

Въ этомъ возстановленіи мы имѣемъ одно изъ средствъ опредѣлять строеніе азопигмента, а слѣдовательно и способъ его полученія.

Если бы мы захотѣли опредѣлить строеніе и способы полученія черни Бисмарка, то при возстановленіи оловомъ и соляной кислотой мы получили бы разное количество молекулъ ди- и триамидобензола. Такъ какъ расщепленіе молекулы происходитъ по двойной связи азогруппы, то изъ этой реакціи мы прежде всего вывели бы слѣдующую формулу пигмента:

$$H_2N \cdot C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} .$$

На основаніи этого мы заключили бы далѣе, что пигментъ получается діазотированіемъ одной амидогруппы въ молекулѣ діамидобензола и дѣйствіемъ полученнаго діазоніеваго соединенія на другую молекулу діамидобензола, какъ это дано уравненіемъ нѣсколько выше (полученіе Бисмарковской черни).

При обработкѣ крѣпкой азотной кислоты тоже удается произвести полное разложеніе азопигментовъ и при томъ такъ, что могутъ быть получены служащія исходнымъ матеріаломъ діазосоединенія въ чистомъ видѣ и введенныя въ азопигменты группы въ видѣ нитропроизводныхъ:

$$NO_2C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + 3HNO_3 =$$
$$= NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_3 + C_6H_3(NO_2)_2OCH_3 + 2H_2O.$$

азотнокислый діазоній

VII Многоосновныя кислоты.

335. Наибольшее значеніе изъ многоосновныхъ ароматическихъ кислотъ имѣютъ кислоты двуосновныя; онѣ носятъ названіе фталевыхъ кислотъ (производимое отъ слова на*фта*линъ, изъ котораго получается одна изъ нихъ). Теоретически возможны три изомера, извѣстные въ дѣйствительности. Какъ изъ всѣхъ многоосновныхъ кислотъ, изъ фталевыхъ кислотъ можно получить нейтральные и кислые эфиры и соли, а также амиды и амидокислоты. При перегонкѣ съ известью онѣ даютъ бензолъ.

Фталевая кислота.

Ортодикарбоновая кислота бензола $C_6H_4(CO_2H)_2$ (бензольное кольцо с двумя группами CO_2H в орто-положении) носитъ названіе фталевой кислоты. Ее получаютъ окисленіемъ такихъ ароматическихъ углеводородовъ, которые содержатъ двѣ боковыхъ цѣпи въ ортоположеніи, или изъ ихъ производныхъ съ группами замѣщенія въ боковыхъ цѣпяхъ. При этомъ замѣчательно то, что хромовая кислота не годится для такого окисленія, такъ какъ она цѣликомъ „сжигаетъ", т. е. окисляетъ въ CO_2 и H_2O такія ортосоединенія. Поэтому употребляютъ азотную кислоту или хамелеонъ. Технически фталевая кислота получается въ настоящее время для фабрикаціи индиго въ большихъ количествахъ окисленіемъ нафталина (**380**); для этого послѣдній нагрѣваютъ съ очень крѣпкой сѣрной кислотой. Фталевая кислота представляетъ собой кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Ея точка плавленія не опредѣлена точно, такъ какъ при нагрѣваніи фталевая кислота легко теряетъ воду и переходитъ въ фталевый ангидридъ, возгоняющійся въ формѣ прекрасныхъ длинныхъ иглъ:

$$C_6H_4\begin{matrix}COO|H\\CO\;|OH\end{matrix} - H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CO\\ >O\\ CO\end{matrix}.$$

фталевая кислота — фталевый ангиридъ

336. Нужно было ожидать, что при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, аналогично образованію хлорангидридовъ другихъ кислотъ, получится хлорангидридъ $C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$. Однако этого не происходитъ. Хлорангидридъ фталевой кислоты имѣетъ строеніе $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\ >O\\ CO\end{matrix}$, такъ какъ при дѣйствіи бензола и хлорнаго алюминія получается соединеніе строенія

$$C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5)(C_6H_5) \\ \quad > O \\ CO \end{cases},$$

ф т а л о ф е н о н ъ, который можетъ быть полученъ отщепленіемъ воды изъ т р и ф е н и л к а р б и н о л к а р б о н о в о й к и с л о т ы:

$$C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5)(C_6H_5)\text{—}O\boxed{H} \\ CO\,\boxed{OH} \end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5)(C_6H_5) \\ \quad > O \\ CO \end{cases}.$$

трифенилкарбинолкарбоновая кислота фталофенонъ

Затѣмъ въ пользу даннаго строенія хлорангидридовъ фталевой кислоты служитъ тотъ фактъ, что при возстановленіи (напр., при помощи амальгамы натрія и воды или цинка и соляной кислоты) получается, путемъ замѣщенія атома хлора водородомъ ф т а л и д ъ, строеніе котораго выражается формулой $C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ \quad > O \\ CO \end{cases}$; это вещество не даетъ типичныхъ реакцій альдегидовъ, оно неспособно, напр., соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми солями; при обработкѣ растворомъ ѣдкаго натра оно переходитъ въ о к с и м е т и л б е н з о й н у ю к и с л о т у:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} + \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} CH_2OH \\ CO_2H \end{cases},$$

откуда слѣдуетъ, что фталидъ представляетъ собою лактонъ $C_6H_4\begin{cases} COH \\ COH \end{cases}$, какъ этого можно было бы ожидать, если бы фталевый хлорангидридъ имѣлъ формулу $C_6H_4\begin{cases} COCl \\ COCl \end{cases}$. Фталидъ получается также возстановленіемъ ангидрида фталевой кислоты водородомъ, при чемъ никкель служитъ катализаторомъ.

337. Кислородъ одной карбонильной группы фталеваго ангидрида можетъ быть замѣщенъ еще и другимъ путемъ. При нагрѣваніи съ фенолами и сѣрной кислотой получаются ф т а л е и н ы:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\|\\CO-O\end{matrix} + \begin{matrix}HC_6H_4OH\\HC_6H_4OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}{}^1C\langle\begin{matrix}C_6H_4OH\ 4\\C_6H_4OH\ 4\end{matrix}\\ \rangle O\\CO\end{matrix}$$

ангидридъ фталевой кислоты. фенолфталеинъ

Простѣйшимъ представителемъ фталеиновъ является фенолфталеинъ. Онъ представляетъ собой желтый порошокъ, который (соотвѣтственно его фенольной функціи) растворяется въ щелочныхъ жидкостяхъ съ великолѣпнымъ краснымъ цвѣтомъ; онъ служитъ чувствительнымъ индикаторомъ при алкалиметріи. Для резорцинфталеина характерна великолѣпная и сильная флуоресценція его щелочныхъ растворовъ, благодаря которой онъ получилъ свое названіе флуосресцеина. Такъ какъ по этой флуоресценціи можно открыть даже слѣды этого вещества, то образованіе его служитъ чувствительнымъ реактивомъ, какъ на фталевый ангидридъ (и на фталевую кислоту), такъ и на резорцинъ. Для этого нужно только резорцинъ и фталевый ангидридъ нагрѣть вмѣстѣ до 210^0, при чемъ сѣрная кислота прибавляется въ качествѣ водоотнимающаго средства.—Дѣйствіемъ брома на флуоресцеинъ получается тетрабромфлуоресцеинъ $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$, извѣстная подъ названіемъ эозина великолѣпная розовая краска. Структура фталеиновъ устанавливается по ихъ превращенію въ производныя трифенилметана.

При полученіи фенолфталеина получается въ качествѣ побочнаго продукта нерастворимое въ ѣдкихъ щелочахъ тѣло, которое по изысканіямъ Мейера имѣетъ формулу:

$$\text{I}\quad C_6H_4\langle\begin{matrix}{}^1C\langle\begin{matrix}C_6H_4{}^2\\C_6H_4{}^2\end{matrix}\rangle O\\ \rangle O\\CO\end{matrix}$$

или

I: C₆H₄—CO, C——O (xanthene ring with O)

II: C₆H₄—CO, C——O, HO, OH (xanthene ring with O)

въ которой, значитъ, оба фенольныхъ остатка своими ортоположеніями конденсировались съ фталевымъ ангидридомъ. Это соединеніе, названное флуораномъ, содержитъ группу атомовъ (кольцо: C, C, C, C, C, C), т. е. ядро пирона. Р. Мейеръ показалъ, что многія содержащія это ядро вещества флуоресцеируютъ. Такъ, флуоресцеинъ, какъ онъ доказалъ, представляетъ собою діоксипроизводное флуорана (формула 11) См. такжн п. 376.

338. Фталимидъ $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ по изысканіямъ Габріэля имѣетъ значеніе для синтеза первичныхъ аминовъ, въ которыхъ алкильныя группы замѣщены водородомъ.

Его получаютъ пропусканіемъ сухого амміака черезъ нагрѣтый фталевый ангидридъ. Его имидный водородъ способенъ замѣщаться металломъ; такъ, напр., при приливаніи ѣдкаго кали къ спиртовому раствору имида выдѣляется его каліевое соединеніе. Если на этотъ фталимидъ-калій дѣйствовать галоидомъ, то металлъ замѣщается предѣльнымъ радикаломъ; изъ продукта этой реакціи кислоты или ѣдкія щелочи при нагрѣваніи отщепляютъ первичный аминъ, совершенно свободный отъ вторичныхъ и третичныхъ аминовъ:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N\boxed{K + Br}C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_4\langle{CO \atop CN}\rangle N\cdot C_nH_{2n+1} \longrightarrow$$

Фталимидъ-калій

$$\longrightarrow C_6H_4\langle{COOH \atop COOH} + NH_2\cdot C_nH_{2n+1}.$$

Такія же реакціи можно производить съ предѣльными замѣщенными галоидопроизводными, напр., съ бромистымъ этиленомъ $CH_2Br—CH_2Br$, при чемъ получается бромистый этиламинъ $H_2N\cdot CH_2—CH_2Br$; съ этиленбромгидриномъ $CH_2Br—CH_2OH$ получается оксіэтиламинъ $H_2N\cdot CH_2—CH_2OH$.

Въ видѣ примѣра можно еще упомянуть о синтезѣ орнитина (**200**). Калійфталимидъ заставляютъ реагировать съ бромистымъ триметиленомъ:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NK + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br \rightarrow C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br.$$

Продуктъ этой реакціи обрабатываютъ натріевой солью этилмалоновой кислоты, при чемъ получается:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \mathbf{CH}(CO_2C_2H_5)_2;$$

въ этомъ соединеніи третичный атомъ водорода, напечатанный жирнымъ шрифтомъ, можетъ быть замѣщенъ бромомъ. Обмыливаніемъ и отщепленіемъ CO_2 получаютъ:

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBrH\cdot CO_2H.$$

Затѣмъ бромъ замѣщается NH_2 при нагрѣваніи съ воднымъ амміакомъ. Послѣдующее нагрѣваніе съ концентрированной соляной кислотой приводитъ къ орнитину

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2H + 2OHH =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$

орнитинъ

339. Гугеверфъ и Ванъ-Дорпъ нашли, что при дѣйствіи амміака на хлорангидридъ фталевой кислоты получается о-ціанбензойная кислота $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}$. Это образованіе можно объяснить при допущеніи промежуточнаго изоимида фталевой кислоты:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2\\>O\\CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}NH\\>O\\CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CN\\ \\CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Изоимидъ

Хотя этотъ изоимидъ фталевой кислоты и не могъ быть выдѣленъ самъ, но дѣйствіемъ первичныхъ аминовъ на хлорангидридъ фталевой кислоты удалось получить продукты его замѣщенія.

Изофталевая и терефталевая кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ (1,3) и (1,4).

340. Изофталевая кислота получается окисленіемъ метаксилола и обработкой колофонія азотной кислотой. Она трудно растворима въ водѣ и не можетъ образовать ангидридовъ.

Терефталевая кислота получается между прочимъ при окисленіи терпентиннаго масла; въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ она почти нерастворима. При обыкновенномъ давленіи она не плавится, но возгоняется безъ разложенія при высокой температурѣ. И она не даетъ ангидридовъ.

Кислоты высшей основности.

341. Извѣстны три-, тетра-, пента- и гексакарбоновыя кислоты. Изъ нихъ заслуживаетъ вниманія гексакарбоновая, меллитовая кислота, такъ какъ она содержится въ медовомъ камнѣ (меллитѣ), минералѣ, встрѣчающемся въ пластахъ бураго угля. Медовый камень представляетъ собой алюминіевую соль меллитовой кислоты: $C_{12}O_{12}(Al_2)_2 + 18H_2O$; онъ образуетъ квадратные октаэдры. Меллитовая кислота получается окисленіемъ древеснаго угля хамелеономъ въ щелочномъ растворѣ. Она кристаллизуется въ иглахъ, легко растворимыхъ въ спиртѣ и водѣ. При нагрѣваніи она отщепляетъ двѣ молекулы CO_2 и двѣ молекулы H_2O и при этомъ превращается въ ангидридъ пиромеллитовой кислоты

$C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\begin{matrix}1\\2\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O\begin{matrix}4\\5\end{matrix}\right.$, который, присоединяя воду, превращается въ пиромеллитовую кислоту $C_6H_2(CO_2H)_4$.

Соединенія съ неодинаковыми группами замѣщенія.

Комбинаціи съ сульфогруппой.

Галоидопроизводныя сульфокислотъ.

342. Здѣсь слѣдуетъ упомянуть о бромбензосульфоновыхъ кислотахъ, которыя при сплавленіи съ ѣдкимъ кали всѣ три превращаются въ резорцинъ $C_6H_4<^{OH\ 1}_{OH\ 3}$. Здѣсь мы имѣемъ одинъ изъ немногихъ случаевъ, когда группа не встаетъ на мѣсто другой, которую она замѣщаетъ. Дальше мы увидимъ еще нѣсколько случаевъ такого рода.

Фенолсульфоновыя кислоты.

343. Орто- и парафенолсульфоновыя кислоты получаютъ раствореніемъ феноловъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Метакислота получается сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали m-бензолдисульфоновой кислоты. Ортокислота обладаетъ способностью легко переходить въ паракислоту. Фенилъ сульфурируется гораздо легче бензола; обѣ кислоты получаются уже при обыкновенной температурѣ изъ фенола и кислоты.

p-амидобензолсульфоновая кислота

344. получается нагрѣваніемъ анилина съ дымящейся сѣрной кислотой; она (какъ и изомеры) плохо растворяется въ холодной водѣ. Основныя свойства анилина сильно ослабляются вступленіемъ въ ядро сульфогруппы, такъ какъ это амидосоединеніе не можетъ уже давать съ кислотами солей. Напротивъ, сульфогруппа образуетъ соли съ основаніями. Сульфаниловая кислота, вѣроятно, представляетъ собою внутреннюю соль

$$C_6H_4<^{SO_3}_{NH_3}> .$$

При сплавленіи съ ѣдкимъ кали противъ ожиданія получается не амидофенолъ, а анилинъ. Окисленіемъ хромовой кислотой она переводится въ хинонъ.

При вливаніи смѣси водныхъ растворовъ сульфаниловокислаго натрія въ разбавленную сѣрную кислоту выдѣляется p-сульфокислота фенилдіазонія въ видѣ трудно растворимой въ водѣ внутренней соли:

$$C_6H_4<^{N_2}_{SO_3}> .$$

Это соединеніе имѣетъ большое значеніе для приготовленія азопигментовъ; см. геліантинъ (**334**).

Сульфобензойныя кислоты.

345. Имидъ ортосульфобензойной кислоты $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>NH$, извѣстный подъ именемъ сахарина, вслѣдствіе своего чрезвычайно сладкаго

вкуса употребляется иногда, какъ суррогатъ тростниковаго сахара; онъ совершенно непитателенъ, но въ 500 разъ слаще послѣдняго. Такъ какъ при непосредственномъ сульфурированіи бензойной кислоты получается почти исключительно метасульфобензойная кислота, то этотъ путь неудобенъ для полученія сахарина. Поэтому исходятъ изъ толуола, который при обработкѣ хлорсульфоновой кислотой SO_3HCl даетъ смѣсь галоидоангидридовъ пара- (главнымъ образомъ) и ортотолуолсульфоновыхъ кислотъ. Изъ этого галоидоангидрида ортосульфокислоты получается сульфамидъ, метильная группа котораго окисляется затѣмъ хамелеономъ въ карбоксилъ. При нагрѣваніи этотъ продуктъ окисленія очень легко отдаетъ 1 мол. воды и переходитъ въ сахаринъ:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2Cl & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

толуолъ хлорангид. ортотолуолсульфонов. к. сульфамидъ.

$$\rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > NH.$$

о-сульфамидъ бензойной к. сахаринъ

Сахаринъ представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ, труднорастворимый въ холодной водѣ и легко растворимый въ спиртѣ и эфирѣ. Присоединеніемъ молекулы воды онъ переходитъ въ не имѣющій сладкаго вкуса о-сульфамидъ бензойной кислоты. Въ Германіи фабрикація сахарина находится подъ государственнымъ контролемъ и употребленіе его разрѣшается только по рецептамъ врачей,

Комбинаціи съ галоидами.

Галоидофенолы.

346. Прямымъ хлорированіемъ фенола получаютъ о- и р-хлорфенолы, которые получаются изъ галоидонитробензоловъ возстановленіемъ и послѣдующимъ діазотированіемъ. Они обладаютъ рѣзкимъ запахомъ. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали ихъ галоидъ можетъ быть замѣщенъ гидроксильной группой, при чемъ однако не всегда получаются соотвѣтствующія гидроксильныя соединенія. Кислотный характеръ феноловъ при вступленіи галоида еще замѣтно усиливается, напр., трихлорфенолъ вытѣсняетъ углекислоту изъ углекислыхъ солей. Мы видѣли (**284**), что присутствіе гидроксила въ бензольномъ ядрѣ значительно облегчаетъ замѣщеніе атомовъ водорода галоидомъ. Между прочимъ іодъ можетъ вступать въ реакціи замѣщенія только тогда, когда въ растворѣ находится окислитель для окисленія образующейся іодоводородной кислоты, такъ какъ послѣдняя можетъ снова отнимать атомъ іода изъ іодфенола.

Галоидобензойныя кислоты.

347. При непосредственномъ хлорированіи бензойной кислоты получаютъ метасоединеніе. Послѣднее можетъ быть получено также діазотированіемъ соотвѣтствующихъ амидосоединеній,—очень удобный путь для полученія галоидобензойныхъ кислотъ. Дѣйствіе PCl_5 на оксибензойныя кислоты не приводитъ къ хорошимъ результатамъ. Парахлор- или бромбензойныя кислоты получаются большей частью окисленіемъ соотвѣтствующихъ галоидопроизводныхъ толуола.

Какъ и слѣдовало ожидать, кислотныя свойства бензойной кислоты усиливаются введеніемъ галоида, что доказывается возрастаніемъ постоянной (константы) диссоціаціи *K*. *K* для бензойной кислоты равна 0,006, для o-хлорбензойной = 0,132, m-хлорбензойной = 0,0155 и p-хлорбензойной = 0,0093. Отсюда видно, что атомъ хлора, находящійся въ ортоположеніи, оказываетъ наибольшее вліяніе, параатомъ хлора—наименьшее, тогда какъ величина *K* метакислоты лежитъ между обѣими другими (для o- и p-кислотъ).

О комбинаціяхъ съ сульфогруппой см. п. **342**.

Комбинаціи съ гидроксиломъ.

Нитрозофенолъ.

348. Это соединеніе реагируетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ такъ, какъ будто бы оно имѣетъ строеніе $C_6H_4\begin{cases}NO & 1\\ OH & 4\end{cases}$, тогда какъ способъ его образованія изъ хинона и гидроксиламина указываетъ на строеніе $C_6H_4\begin{cases}NOH\\ O\end{cases}$.

Онъ получается также при дѣйствіи азотистой кислоты на фенолъ и ѣдкаго кали на нитрозодиметиланилинъ:

Нитрозофенолъ (хиноноксимъ) аналогично другимъ оксимамъ образуетъ соли съ основаніями.

$$C_6H_4\begin{cases}\boxed{H + HO}\,NO\\ OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NO\\ OH\end{cases} + H_2O$$

$$ON\langle C_6H_4\rangle\boxed{N(CH_3)_2 + H}OH = HN(CH_3)_2 + ON\langle C_6H_4\rangle OH.$$

Онъ представляетъ собой безцвѣтныя иглы, быстро бурѣющія на воздухѣ; при окисленіи и возстановленіи реагируетъ, какъ нитрозофенолъ, давая при этомъ соотвѣтственно нитрофенолъ и амидофенолъ.

Нитрофенолы.

349. Большая легкость, съ которой вступаютъ въ реакціи замѣщенія атомы водорода бензольнаго ядра феноловъ въ сравненіи съ соотвѣтствующими водородными атомами бензола, проявляется и по отношенію къ азотной кислотѣ. Тогда какъ бензолъ нитрируется только при дѣйствіи концентрированной азотной кислоты, о- и р-нитрофенолы получаются при обработкѣ фенола разбавленной азотной кислотой на холоду. Оба изомера раздѣляются перегонкой въ струѣ водяного пара, такъ какъ при этомъ перегоняются только ортосоединенія. m-нитрофенолъ можетъ быть полученъ изъ m-нитранилина, переходя черезъ діазосоединенія. Изъ о- и р-нитранилиновъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали можно прямо получить нитрофенолъ; изъ m-нитранилина фенолъ не получается.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix} \text{ и } C_6H_4(NH_2)(NO_2) + KOH \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix} \text{ и } C_6H_4(OH)(NO_2) + NH_3.$$

Изъ этихъ реакцій снова видно, что подвижность группъ замѣщенія въ бензолѣ сильно увеличивается въ присутствіи нѣсколькихъ группъ по сравненію съ однопроизводными. Въ нитрофенолахъ кислотный характеръ фенола усиленъ; всѣ они разлагаютъ углекислыя соли. О нитрофенолѣ см. п. **328**.

350. Извѣстнѣйшимъ нитрофеноломъ является **пикриновая кислота**, тринитрофенолъ 1, 2, 4, 6:

$$C_6H_2(OH)^{1}(NO_2)_3^{2,4,6}.$$

Она получается изъ различнѣйшихъ веществъ, какъ шелкъ, кожа, шерсть, смолы, анилинъ, индиго и т. д. при дѣйствіи концентрированной азотной кислоты. Для ея приготовленія фенолъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и вносятъ этотъ растворъ осторожно, маленькими порціями въ крѣпкую азотную кислоту (уд. вѣсъ 1,4). По окончаніи сначала бурной реакціи смѣсь нагрѣвается еще нѣкоторое время на водяной банѣ. По охлажденіи выкристаллизовывается пикриновая кислота. Она не поддается дальнѣйшему нитрированію, т. е. представляетъ собою **конечный** продуктъ дѣйствія азотной кислоты на фенолъ. Этимъ же объясняется только что упомянутое образованіе ея изъ очень различныхъ веществъ.

Чистая пикриновая кислота въ твердомъ состояніи имѣетъ очень слабый желтоватый цвѣтъ, тогда какъ ея водные растворы обладаютъ

яркимъ желтымъ цвѣтомъ. Такъ какъ она—какъ сильная кислота—сильно іонизируетъ въ водѣ, то эта желтая окраска принадлежитъ аніону. Пикриновая кислота плохо растворяется въ холодной водѣ и не перегоняется съ водянымъ паромъ. Она плавится при 122° и взрываетъ при быстромъ нагрѣваніи.

На основаніи слѣдующихъ реакцій пикриновую кислоту можно сравнить съ карбоновой. PCl_5 замѣщаетъ гидроксильныя группы хлоромъ; получается тринитрохлорбензолъ (хлористый пикрилъ)

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl \quad (NO_2,\ NO_2,\ Cl,\ NO_2),$$

который обладаетъ свойствами кислотнаго хлорангидрида, такъ напр., горячей водой онъ разлагается на соляную и пикриновую кислоты и съ амміакомъ даетъ амидъ пикриновой кислоты (пикрамидъ) $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\ 2,4,6\\ NH_2\ 1\end{cases}$. Изъ серебряной соли пикриновой кислоты (пикрата серебра) и іодистаго метила получается метиловый эфиръ, обладающій свойствами сложнаго эфира; при кипяченіи съ крѣпкими ѣдкими щелочами онъ обмыливается, а амміакомъ превращается въ пикрамидъ. Эти факты показываютъ яснѣе всего, какъ увеличивается подвижность четвертой группы присутствіемъ трехъ нитрогруппъ.

Пикриновая кислота образуетъ хорошо кристаллизующіяся соли желтаго или краснаго цвѣта, обладающія взрывчатыми свойствами. Каліевая соль трудно растворима въ водѣ и также, какъ аммонійная, сильно взрываетъ при ударѣ. Сама кислота при этихъ условіяхъ не взрываетъ. Если принимать долгое время небольшими дозами ея каліевую соль, то она вызываетъ желтое окрашиваніе соединительной оболочки глазъ и всей кожи.

Пикриновая кислота образуетъ молекулярныя соединенія со многими ароматическими веществами; такъ напр., съ нафталиномъ она даетъ тѣло состава $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Эти соединенія хорошо кристаллизуются и часто могутъ примѣняться съ большимъ удобствомъ для отдѣленія углеводородовъ другъ отъ друга или для ихъ опредѣленія (опредѣленіемъ точки плавленія полученныхъ сложныхъ соединеній). Кислота легко можетъ быть отъ нихъ отдѣлена при помощи амміака. Пикриновая кислота обладаетъ въ высшей степени горькимъ вкусомъ, отъ котораго она и получила свое названіе (πικρός—горькій). Реактивомъ на нее служитъ ціанистый калій, дающій красное окрашиваніе въ ея растворахъ. Получающееся при этомъ соединеніе носитъ названіе изопурпуровой кислоты.

Пикриновая кислота—обыкновенно въ видѣ ея аммонiйной соли, которая не даетъ твердыхъ остатковъ при взрывѣ, употребляется какъ взрывчатое вещество. Затѣмъ она примѣняется вь качествѣ пигмента, такъ какъ она окрашиваетъ шелкъ и шерсть безъ протравы въ прекрасный желтый цвѣтъ.

Стифниновая кислота $C_6H\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\(NO_2)_3\end{matrix}\right.$ представляетъ собою примѣръ нитрированнаго дiоксибензола. Она получается изъ резорцина и холодной азотной кислоты и образуется также при дѣйствiи послѣдней на нѣкоторыя смолы. m-нитрофенолъ при очень энергичномъ дѣйствiи азотной кислоты тоже переходитъ въ стифниновую кислоту; при этомъ сначала происходитъ образованiе тетранитросоединенiя, въ которомъ одна нитрогруппа настолько подвижна, что уже при дѣйствiи воды обмѣнивается на гидроксилъ, при чемъ получается стифниновая кислота.

Амидофенолы

351. получаются при возстановленiи нитрофеноловъ. Кислотный характеръ ихъ очень ослабленъ, такъ какъ они не даютъ соединенiй съ основанiями, а только съ кислотами. Амидофенолы, кристаллизующiеся въ безцвѣтныхъ листочкахъ, окисляются въ свободномъ состоянiи уже кислородомъ воздуха, что видно по ихъ осмоленiю; солянокислыя соли ихъ устойчивѣе.

Параамидофенолъ приготовляютъ преимущественно электролитическимъ возстановленiемъ нитробензола въ сѣрнокисломъ растворѣ (**302**).

Щелочный растворъ p-амидофенола быстро окрашивается въ темный цвѣтъ; но его можно сохранять въ присутствiи сѣрнистокислаго натрiя. Такой растворъ является хорошимъ фотографическимъ проявителемъ и въ торговлѣ извѣстенъ подъ названiемъ родинал я.

Люмьеръ нашелъ нѣкоторыя общiя правила, которымъ должны удовлетворять ароматическiя вещества для того, чтобы быть фотографическими проявителями. Онъ, напр., показалъ, что такiя вещества должны содержать или нѣсколько гидроксильныхъ и амидныхъ группъ или по меньшей мѣрѣ по одной изъ этихъ обѣихъ группъ. Затѣмъ замѣщенiя, какъ въ амидной, такъ и въ гидроксильной группѣ уничтожаютъ проявительную способность, если въ молекулѣ не остается послѣ этихъ замѣщенiй двухъ неизмѣненныхъ группъ.

Производное p-амидофенола, также нашедшее себѣ примѣненiе, представляетъ собою ацетил-p-фенетидинъ $C_6H_4\left<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH\cdot C_2H_3O\end{matrix}\right.$ (ацетамидопроизводное фенетола $C_6H_5\cdot OC_2H_5$). Онъ примѣняется какъ медикаментъ подъ названiемъ фенацетина. Подъ названiемъ амидола извѣстны въ продажѣ, какъ проявители, солянокислые растворы дiамидофенола 1, 2, 4.

Оксикислоты.

352. Важнѣйшей изъ ароматическихъ оксикислотъ является извѣстная подъ названiемъ салициловой ортооксибензойная кислота

$C_6H_4\langle{}^{OH\ 1}_{CO_2H\ 2}$. Она получила свое названіе вслѣдствіе того, что содержится въ салицинѣ, глюкозидѣ, содержащемся въ лубѣ и листьяхъ ивы. При гидролизѣ онъ распадается на салигенинъ и глюкозу:

$$\underset{\text{салицинъ}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{салигенинъ}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Салигенинъ представляетъ собою спиртъ, соотвѣтствующій салициловой кислотѣ, въ которую онъ можетъ быть переведенъ окисленіемъ:

$$\underset{\text{салигенинъ}}{C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH_2OH}} \rightarrow \underset{\text{салициловая кислота}}{C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH}}.$$

Салициловая кислота находится въ видѣ метиловаго эфира въ эфирномъ маслѣ Gaultheria procumbens, изъ котораго кислота добывается для терапевтическихъ цѣлей еще и теперь. Затѣмъ ее можно получить сплавленіемъ о-крезола съ ѣдкимъ кали и перекисью свинца въ качествѣ окислителя:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{OH} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{COOH}_{OH}.$$

Однако технически ее получаютъ по способу Кольбе, улучшенному Шмиттомъ, именно нагрѣваніемъ фенолята натрія съ углекислотой въ закрытомъ сосудѣ до 130°.

Если фенолятъ натрія подвергнуть дѣйствію углекислоты при обыкновенной температурѣ и подъ давленіемъ около $^1/_3$ атмосферы, то образуется натріевая соль фенилоуглекислоты:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O \cdot COONa.$$

Поэтому это соединеніе разсматривали, какъ промежуточный продуктъ при синтезѣ салициловой кислоты. Лобри де Брюинъ однако показалъ, что это соединеніе не является промежуточнымъ продуктомъ, такъ какъ, если его нагрѣть (какъ при синтезѣ Шмитта), то оно сначала разлагается почти цѣликомъ на свои составныя части; при 85° давленіе углекислоты достигаетъ уже 1 атмосферы. Только при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выше 100° въ закрытомъ приборѣ давленіе снова падаетъ. Но полученный такимъ образомъ продуктъ вовсе не представляетъ собой салициловокислый натрій $C_6H_4<^{OH}_{CO_2Na}$, но натрійфенол-орто-карбоновую кислоту $C_6H_4<^{ONa}_{CO_2H}$, такъ что мы должны допустить, что молекула CO_2 не соединяется съ атомомъ натрія фенолята, но вдвигается между фенильнымъ остаткомъ и водородомъ, стоящимъ въ о-положеніи:

$$C_6H_4<^{ONa}_{H} + CO_2 = C_6H_4<^{ONa}_{CO_2H}.$$

Дѣйствительно, продуктъ этой реакціи отличается отъ салициловокислаго натрія между прочимъ тѣмъ, что онъ можетъ поглощать аммiакъ, чего послѣдній не дѣлаетъ. При обработкѣ кислотами онъ даетъ салициловую кислоту.

Салициловая кислота представляетъ собою кристаллическій трудно-растворимый въ холодной водѣ порошокъ съ точкой плавленія 159°. При осторожномъ нагрѣваніи она возгоняется, а при быстромъ расщепляется на фенолъ и углекислоту. Бромная вода вызываетъ осадокъ состава $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$. Хлорное желѣзо даетъ въ спиртовомъ растворѣ фіолетовое окрашиваніе (отличіе отъ фенола, который въ спиртовомъ растворѣ не окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ фіолетовый цвѣтъ). Если растворъ салициловой кислоты кипятить съ известковой водой, то выпадаетъ основная кальціевая соль $C_6H_4\begin{cases} COO \\ O- \end{cases}Ca$; такъ какъ изомерныя оксибензойныя кислоты не даютъ такого осадка, то здѣсь мы имѣемъ средство отдѣлять отъ нихъ салициловую кислоту.

Салициловая кислота препятствуетъ броженію и гніенію и вслѣдствіе этого примѣняется для консервированія пищевыхъ веществъ, напитковъ (пива) и т. д. Однако она не совсѣмъ безвредна. Ея натріевая соль такъ же, какъ ея ацетильное производное $C_6H_4\begin{cases} OC_2H_3O \\ CO_2H \end{cases}$, извѣстное подъ названіемъ аспирина, примѣняется въ терапіи, какъ внутреннее средство.

При нагрѣваніи до 220° она отщепляетъ углекислоту и воду и переходитъ въ фениловый эфиръ салициловой кислоты:

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ COO\boxed{H} \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} \boxed{HO} \\ \boxed{CO_2}H \end{cases} = CO_2 + H_2O + C_6H_4\begin{cases} OH \\ CO \cdot OC_6H_5 \end{cases}.$$

Послѣдній подъ названіемъ салола примѣняется въ терапіи при ревматизмѣ суставовъ, невральгіи и проч.

Мета- и параоксибензойныя кислоты не даютъ окрашиванія съ хлорнымъ желѣзомъ; ихъ основныя баріевыя соли нерастворимы.

Діоксикислоты.

353. Изъ нихъ слѣдуетъ назвать протокатехиновую кислоту $C_6H_3\begin{cases} CO_2H & 1 \\ OH & 3 \\ OH & 4 \end{cases}$, которая получается изъ многихъ смолъ сплавленіемъ ихъ съ ѣдкимъ кали. Синтетически ее получаютъ нагрѣваніемъ пирокатехина съ углекислымъ аммоніемъ. Эта реакція представляетъ собой замѣчательный примѣръ легкаго введенія карбоксила въ ядро. Въ водѣ эта кислота растворима легко; она возстановляетъ амміачный растворъ серебра, но не возстановляетъ щелочнаго раствора мѣди. Очень характерную реакцію на протокатехиновую кислоту даетъ хлорное желѣзо; именно при этомъ получается зеленое окрашиваніе, которое при приливаніи разбавленнаго

раствора соли пріобрѣтаетъ голубой оттѣнокъ и наконецъ переходитъ въ красный цвѣтъ.

Тріоксикислоты.

354. Извѣстнѣйшей кислотой этого рода является галловая кислота $C_6H_2\begin{cases} OH & 5 \\ OH & 4 \\ OH & 3 \\ CO_2H & 1 \end{cases}$, которая находится въ китайскомъ чаѣ, въ диви-диви и въ красильномъ кожевникѣ. Обыкновенно ее получаютъ изъ таннина кипяченіемъ послѣдняго съ разбавленными кислотами. Она кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ, легко растворима въ кипящей водѣ, при нагрѣваніи теряетъ CO_2 и переходитъ въ пирогаллолъ (**324**), возстановляетъ соли золота и серебра, выдѣляя свободный металлъ и даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ черно-голубой осадокъ. Какъ и пирогаллолъ, она окрашивается на воздухѣ вслѣдствіе окисленія въ бурый цвѣтъ.

Галловая кислота служитъ для приготовленія чернилъ. Растворенная въ водѣ галловая кислота смѣшивается съ растворомъ желѣзнаго купороса, который содержитъ слѣды свободной сѣрной кислоты. Тогда какъ закисныя соли желѣза въ отсутствіи сѣрной кислоты довольно быстро окисляются и сейчасъ же даютъ съ галловой кислотой черный густой осадокъ, это окисленіе въ присутствіи небольшого количества сѣрной кислоты идетъ чрезвычайно медленно. Однако, когда растворъ перенесенъ на бумагу, то свободная кислота нейтрализуется содержащимися въ послѣдней щелочноземельными металлами. Процессъ окисленія болѣе не задерживается, а напротивъ вызывается при нанесеніи чернилъ на бумагу. Вслѣдствіе этого линіи письма при высыханіи дѣлаются ярко-черными, тогда какъ смѣсь растворовъ желѣзнаго купороса и галловой кислоты окрашена только въ слабый бурый цвѣтъ, такъ что свѣжее письмо кажется очень блѣднымъ. Чтобы устранить этотъ недостатокъ къ раствору прибавляютъ немного индиго-кармина, такъ что чернила при писаніи кажутся голубыми, но при высыханіи вслѣдствіе процесса окисленія становятся черными.

355. Съ галловой кислотой родственны дубильныя вещества или дубильныя кислоты, широко распространенныя въ растительномъ царствѣ. Вообще, подъ дубильными веществами подразумѣваютъ соединенія, легко растворимыя въ водѣ, имѣющія вяжущій вкусъ, дающія съ хлорнымъ желѣзомъ темно-голубое или зеленоватое окрашиваніе, превращающія животную шкуру въ кожу и осаждающія бѣлки. Нѣкоторыя изъ дубильныхъ веществъ—глюкозиды галловой кислоты.

Различаютъ нѣсколько родовъ дубильныхъ веществъ, которыя имѣютъ одинаковыя свойства, но по своему составу отличаются отъ таннина. Названіе ихъ производится отъ растеній, въ которыхъ они содержатся; такъ, напр., извѣстны кино-, катеху-, моринго-, кофе-, дубо-, хинно-дубильныя кислоты и пр.

Таннинъ $C_{14}H_{10}O_9$ является типомъ дубильныхъ веществъ; при кипяченіи съ разведенной соляной кислотой онъ почти цѣликомъ превращается въ галловую кислоту. При перегонкѣ съ цинковой пылью получается дифенилметанъ. Онъ содержитъ 6 гидроксильныхъ группъ, потому что можетъ давать шестиметиловый эфиръ и шестиацетильное производное. Таннинъ оптически активенъ и его молекула повидимому имѣетъ очень сложный составъ.

Легче всего таннинъ получается изъ чернильныхъ орѣшковъ, болѣзненныхъ вздутій на листьяхъ и вѣтвяхъ дуба, происходящихъ вслѣдствіе пораненій растенія, производимыхъ насѣкомымъ (орѣхотворкой).

Особенно богаты таннином турецкіе чернильные орѣшки; изъ нихъ можно добыть до 65% таннина отъ ихъ общаго вѣса.

Таннинъ сообщаетъ многимъ напиткамъ своеобразный горьковатый вкусъ, напр., чаю, когда послѣдній настаивается слишкомъ долго. Прибавленіе молока уничтожаетъ горькій вкусъ, такъ какъ таннинъ соединяется съ бѣлковыми веществами молока въ нерастворимыя соединенія.

Таннинъ представляетъ собою бѣлый (часто слегка желтоватый) аморфный порошокъ, хорошо растворимый въ водѣ, плохо въ спирту и совершенно нерастворимый въ эфирѣ. Онъ образуетъ соли съ двумя эквивалентами металловъ и осаждаетъ многіе алкалоиды изъ ихъ водныхъ растворовъ, напр., стрихнинъ и хининъ.

356. Дубильная кислота въ медицинѣ называется acidum tannicum. Въ кожедубильномъ производствѣ она употребляется для превращенія животныхъ шкуръ въ кожу. При дубленіи животная шкура пропитывается дубильными веществами. Вслѣдствіе этой обработки она дѣлается гибкой и мягкой и не гніетъ въ сырости, тогда какъ необработанная шкура при высыханіи дѣлается твердой и рогообразной, а въ влажномъ состояніи легко загниваетъ.

Животная шкура состоитъ изъ трехъ слоевъ—эпидермиса, кутикулы, или кожнаго слоя, и жирнаго слоя. Только кутикула служитъ для изготовленія кожи, оба другихъ слоя должны быть удалены. Съ этой цѣлью кожа размачивается въ текущей водѣ, при чемъ эпидермисъ и жировой слой загниваютъ и легко могутъ быть удалены тупымъ ножомъ. Обработанныя такимъ образомъ шкуры закладываются въ горизонтальномъ положеніи въ большіе чаны, при чемъ между каждой парой шкуръ прокладывается слой дубовой коры (или другого матеріала, содержащаго дубильную кислоту). Затѣмъ чаны наливаются до верху водой. Черезъ 6—8 недѣль шкуры вынимаются и переносятся въ другой чанъ съ большимъ количествомъ дубовой коры. Эта операція повторяется нѣсколько разъ съ все болѣе концентрированнымъ растворомъ дубильной кислоты до тѣхъ поръ, пока кожа не поспѣетъ, что, смотря по ея толщинѣ, можетъ продолжаться 2—3 года. Хорошо ли продублена кожа, т. е. спѣла ли она, узнается по поперечному разрѣзу или обработкой уксусной кислотой; если она при этомъ внутри еще разбухаетъ, значитъ, что шкура еще не совсѣмъ превратилась въ кожу. До сихъ поръ не установлено еще окончательно, представляетъ ли дубленіе механическій или химическій процессъ. По одному взгляду дубильныя вещества просто механически осаждаются въ

кожѣ; по другому—они образуютъ химическое соединеніе съ тканями послѣдней. Первое мнѣніе имѣетъ больше сторонниковъ.

Кислоты съ гидроксиломъ или карбоксиломъ въ боковыхъ цѣпяхъ.

357. Здѣсь мыслимы три различныхъ комбинаціи: 1) OH въ боковой цѣпи, CO_2H въ ядрѣ; 2) CO_2H въ боковой цѣпи, OH—въ ядрѣ; 3) OH и CO_2H оба въ боковой цѣпи. Представителями этихъ трехъ родовъ кислотъ являются:

1) Оксиметилбензойная кислота $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH & 1\\ CO_2H & 2\end{matrix}$, упомянутая уже при описаніи фталида (**375**), получаемаго изъ нея отщепленіемъ воды. Эту кислоту получаютъ кипяченіемъ хлористаго о-ксилилена $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_2Cl\end{matrix}$ съ водой и азотнокислымъ свинцомъ.

2) р-оксифенилпропіоновая кислота $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H,\end{matrix}$ которая вслѣдствіе своего родства съ тирозиномъ (точка плавленія 235°) имѣетъ нѣкоторое значеніе. Послѣдній содержится въ старомъ сырѣ, въ больной печени, панкреатической железѣ (поджелудочной) и т. д. Затѣмъ онъ получается изъ бѣлка, рога, волосъ и т. д. кипяченіемъ съ соляной и сѣрной кислотами. Формула тирозина: $C_9H_{11}O_3N$, а его структура $HOC_6H_4—CH_2—C\begin{matrix}H\\ CO_2H\\ NH_2\end{matrix}$; слѣдовательно, онъ представляетъ собою соотвѣтствующую р-оксифенилпропіоновой кислотѣ α-амидокислоту. Какъ таковая, тирозинъ даетъ соли, какъ съ основаніями, такъ и съ кислотами.

Орто-оксикоричная кислота $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ CH=CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ существуетъ въ двухъ формахъ, какъ кумаровая и кумариновая кислоты, которыя легко могутъ переходить другъ въ друга. Сама кумариновая кислота неизвѣстна въ свободномъ состояніи, извѣстны только ея соли. При выдѣленіи ея изъ послѣднихъ она сейчасъ же теряетъ молекулу воды и превращается въ кумаринъ, пахучее вещество, ясминника (Asperula odorata). Напротивъ, кумаровая кислота не имѣетъ соотвѣтствующаго ей ангидрида. Если отъ нея отнять воду, то получается кумаринъ, который при обработкѣ ѣдкими щелочами даетъ соли кумариновой кислоты. Такъ какъ это сильно напоминаетъ намъ взаимоотношеніе малеиновой и фумаровой кислотъ (**170**), то мы должны допустить, что причиной этихъ явленій и здѣсь является стереоизомерія; поэтому можно обѣ кислоты выразить формулами:

$$\begin{matrix} H-C-C_6H_4-OH \\ \| \\ H_2OC-C-H \end{matrix} \;;\quad \begin{matrix} H-C-C_6H_4OH \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} H-C-C_6H_4 \\ \| \quad >O \\ H-C-CO \end{matrix}.$$

Кумаровая кислота; не даетъ ангидрида какъ таковая. — Кумариновая кисл.; извѣстна только въ видѣ солей. — Кумаринъ.

Кумаринъ можетъ быть полученъ при помощи синтеза Перкина (**319**) изъ салициловаго альдегида или конденсацiей его съ малоновой кислотой, при чемъ въ первомъ случаѣ получается сначала ацетилкумаровая кислота $C_6H_4<\begin{matrix} O|C_2H_3O \\ CH=CHCO|OH \end{matrix}$, которая при нагрѣванiи отщепляетъ уксусную кислоту и переходитъ въ кумаринъ.

3) Миндальная кислота содержитъ гидроксилъ и карбоксилъ въ боковой цѣпи. Строенiе ея $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO_2H$, какъ это доказывается ея синтезомъ изъ бензойнаго альдегида и синильной кислоты. Естественная миндальная кислота вращаетъ плоскость поляризацiи влѣво; полученная синтетическимъ путемъ можетъ быть расщеплена плѣсневыми грибками (Penicillium glaucum), при чемъ остается правовращающая кислота. Расщепленiе можетъ быть произведено и превращенiемъ ея въ хинониновыя соли, при чемъ сначала выкристаллизовывается соль правовращающей кислоты.

Пара-миндальная кислота (какъ иногда называется неактивная модификацiя) плавится при 119° и очень легко растворима въ водѣ. Оптически дѣятельныя кислоты плавятся только при 134° и растворимы въ водѣ гораздо меньше.

358. Здѣсь мы должны еще упомянуть о непредѣльной, пипериновой кислотѣ $C_{12}H_{10}O_4$, представляющей собою продуктъ разложенiя пиперина (**399**).

При окисленiи хамелеономъ она переходитъ въ пиперональ, который имѣетъ формулу $CH_2<\begin{matrix} O- \\ O- \end{matrix}C_6H_3-C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$, потому что онъ съ одной стороны при нагрѣванiи съ разбавленной соляной кислотой даетъ протокатехиновый альдегидъ (**359**) и уголь

$$CHO \cdot C_6H_3<\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>CH_2 = CHO \cdot C_6H_3<\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C,$$

а съ другой—можетъ быть снова полученъ изъ этого альдегида при дѣйствiи iодистаго метилена и ѣдкихъ щелочей. Пиперональ плавится при

37^0, кипитъ при 263^0 и обладаетъ запахомъ, похожимъ на запахъ геліотропа.

При конденсаціи пиперональ съ уксуснымъ альдегидомъ въ присутствіи ѣдкаго натра получается пиперонилакролеинъ:

$$CH_2\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}C_6H_3\cdot CHO + CH_3\cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \rightarrow H_2C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix},$$

который съ своей стороны при дѣйствіи уксуснокислаго натрія и ангидрида уксусной кислоты по реакціи Перкина переходитъ въ пипериновую кислоту:

$$H_2C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + CH_3\cdot CO_2H \longrightarrow$$

$$H_2C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H.$$

Пипериновая кислота.

Оксіальдегиды.

359. Ароматическіе оксіальдегиды получаются при помощи общей открытой Гаттерманомъ синтетической реакціи; она состоитъ въ одновременномъ дѣйствіи безводной синильной кислоты и хлористаго водорода на эфирный растворъ фенола. Въ большинствѣ случаевъ цѣлесообразно прибавлять небольшое количество цинка въ качествѣ конденсаціоннаго средства. При этомъ получается, какъ промежуточный продуктъ, солянокислая соль имида

$$C_6H_5OH + HCN + HCl = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH:NH\cdot HCl\end{matrix},$$

которая въ нѣкоторыхъ случаяхъ и можетъ быть выдѣлена. Теплая вода превращаетъ имидъ въ оксіальдегидъ и нашатырь:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH:NH\cdot HCl\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Такимъ образомъ изъ фенола получается параоксибензойный альдегидъ.

Салициловый альдегидъ $C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1\\ C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\ 2\end{matrix}$ содержится въ летучемъ маслѣ нѣкоторыхъ родовъ таволги. Искусственно его можно получить по другой реакціи, вообще примѣнимой для полученія ароматическихъ ок-

сіальдегидовъ, а именно дѣйствіемъ хлороформа и ѣдкаго кали на фенолы. По имени открывшаго эту реакцію Реймера она названа синтезомъ Реймера:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\ \underline{H + Cl}CCl_2H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}}\end{matrix}.$$

салициловый альдегидъ 1, 2.

Орто-оксіальдегиды обладаютъ свойствомъ окрашивать кожу въ темножелтый цвѣтъ.

Къ соединеніямъ этого класса относится и ванилинъ; онъ представляетъ собою метиловый эфиръ протокатехиноваго альдегида:

$$C_6H_3\begin{cases}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}} & 1\\ OCH_3 & 3\\ OH & 4\end{cases}$$

Технически онъ получается окисленіемъ изо-эйгенола:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CH{:}CH\cdot CH_3\end{cases}$$

Это соединеніе получается изъ эйгенола:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH_3\\ CH_2\cdot CH{:}CH_2\end{cases}$$

кипяченіемъ со спиртовымъ ѣдкимъ кали, при чемъ происходитъ передвиженіе двойной связи въ боковой цѣпи. Эйгенолъ—главная составная часть гвоздичнаго масла.

О комбинаціяхъ гидроксила съ сульфогруппой см. п. **343**; съ галоидами п. **346**.

Важный естественный продуктъ, о которомъ нужно здѣсь упомянуть, представляетъ собою адреналинъ $C_9H_{13}O_3N$. Онъ получается изъ надпочечныхъ железъ лошади и другихъ животныхъ и уже въ очень разбавленныхъ растворахъ производитъ сильное кровеостанавливающее дѣйствіе, почему и находитъ широкое примѣненіе въ медицинѣ. При окисленіи онъ даетъ протокатехиновую кислоту и при перегонкѣ съ натровымъ щелокомъ—метиламинъ. Его можно перевести въ тризамѣщенное бензоила. Благодаря этимъ свойствамъ его можно разсматривать, какъ тризамѣщенный бензолъ:

$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown CHOH\cdot CH_2\cdot N{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{CH_3}}\end{matrix}.$$

Комбинаціи съ нитро- и амидогруппами

Нитранилины.

360. Соединенія, содержащія одновременно нитро- и амидогруппу, могутъ быть получены частичнымъ возстановленіемъ динитросоединеній, для чего очень удобно пользоваться сѣрнистымъ аммоніемъ. Другимъ способомъ ихъ полученія является нитрированіе анилина. Но если дѣйствовать азотной кислотой на это основаніе непосредственно, то главнымъ образомъ происходитъ окисленіе. Для того, чтобы кислота дѣйствовала нитрирующимъ образомъ, нужно „защищать“ амидогруппу анилина отъ ея вліянія. Этого достигаютъ или тѣмъ, что анилинъ переводятъ сначала въ ацетанилидъ и нитрируютъ послѣдній, или же дѣйствуютъ азотной кислотой въ присутствіи большого количества сѣрной. Если пользоваться ацетильнымъ производнымъ, то получается главнымъ образомъ p-нитранилинъ, при примѣненіи же сѣрной кислоты получаются m- и p-нитранилины и небольшое количество o-нитранилина.

Въ этихъ соединеніяхъ основной характеръ оказывается ослабленнымъ; ихъ соли разлагаются уже водой.

Орто-, мета- и паранитранилины $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{NH_2}$ представляютъ собою желтыя кристаллическія тѣла, легко растворимыя въ спиртѣ. Точки плавлянія 71^0, 114^0 и 147^0.

Нитробензойныя кислоты.

При нитрированіи бензойной кислоты получается главнымъ образомъ метасоединеніе вмѣстѣ съ орто- и очень небольшое количество паракислоты. Ортосоединеніе лучше всего получать окисленіемъ o-нитротолуола: оно характеризуется чрезвычайно сладкимъ вкусомъ.

При введеніи нитрогруппы постоянная (константа) диссоціаціи K въ сравненіи съ K бензойной кислоты сильно возрастаетъ. Именно, для послѣдней $K = 0{,}006$, для o-нитробензойной $= 0{,}616$, для m- кислоты $= 0{,}0345$ и для p-кислоты $= 0{,}0396$. Точки плавленія 148^0, 141^0 и 241^0.

Амидобензойныя кислоты.

Изъ нихъ наиболѣе важной является ортосоединеніе антраниловой кислоты; ее получаютъ окисленіемъ индиго. Она обладаетъ ясно выраженнымъ характеромъ амидокислоты и образуетъ соли, какъ съ кислотами, такъ и съ основаніями. Антраниловая кислота обладаетъ сладкимъ вкусомъ и слабыми антисептическими свойствами. Ее можно получать по способу Гугеверфа и Ванъ-Дорпа обработкой фталимида бром-

нымъ щелокомъ; при этомъ сначала получается соль фталаминовой кислоты, которая по реакціи п. **254** переходитъ въ антраниловую кислоту:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COOK\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOK.\end{cases}$$

фталимидъ — каліевая соль фталаминовой кисл. — антраниловая кислота

Антраниловая кислота плавится при 145°, можетъ возгоняться безъ разложенія и легко растворима въ водѣ и въ спиртѣ. Въ настоящее время она получается для техническаго синтеза индиго въ большихъ количествахъ по вышеприведенному способу, при чемъ вмѣсто бромнаго щелока примѣняется хлорная известь.

Опредѣленіе положенія группъ замѣщенія въ ароматическихъ соединеніяхъ.

361. Выше были описаны нѣкоторыя важныя многозамѣщенныя производныя бензола. Теперь мы должны разсмотрѣть общіе методы опредѣленія положенія группъ замѣщенія.

Существуютъ два рода опредѣленій положенія:

1) Относительное опредѣленіе положенія. При этомъ способѣ соединенія, въ которыхъ неизвѣстно расположеніе группъ замѣщенія, стараются перевести въ соединенія, расположеніе группъ въ которыхъ извѣстно, и затѣмъ заключаютъ, что расположеніе группъ въ первомъ тѣлѣ одинаково съ расположеніемъ ихъ во второмъ. Если, напр., нужно опредѣлить структуру одного изъ трехъ ксилоловъ, то можно данный углеводородъ окислить; полученная при этомъ фталевая кислота—если извѣстно расположеніе карбоксильныхъ группъ во всѣхъ трехъ фталевыхъ кислотахъ—дала бы положеніе метильныхъ группъ въ изслѣдуемомъ ксилолѣ.

Непремѣннымъ условіемъ примѣнимости этого метода является знаніе положенія группъ замѣщенія въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ.

Затѣмъ при этомъ предполагается, что каждая группа замѣщенія при всѣхъ претерпѣваемыхъ ею превращеніяхъ остается на одномъ и томъ же мѣстѣ. Опытъ доказываетъ, что въ большинствѣ случаевъ это такъ и бываетъ въ дѣйствительности, но при нѣкоторыхъ реакціяхъ положеніе боковой цѣпи иногда мѣняется.

Такъ всѣ три бромсульфокислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали даютъ резорцинъ (**332**). Этимъ доказывается, что при замѣщеніи сульфогруппы гидроксиломъ при помощи сплавленія съ ѣдкимъ кали происходитъ перемѣна мѣста.

Слѣдовательно, во избѣжаніе ошибочнаго заключенія въ сомнительныхъ случаяхъ приходится контролировать положеніе группы замѣщенія, переводя данное соединеніе въ нѣсколько другихъ.

2) Абсолютное опредѣленіе положенія. При этомъ способѣ не приходится затрагивать другихъ соединеній извѣстной структуры.

Общій принципъ этого рода опредѣленій выставленъ Кёрнеромъ: для того, чтобы опредѣлить, представляетъ ли данное двузамѣщенное соединеніе орто- мета- или парасоединеніе, опредѣляютъ число соотвѣтствующихъ ему трехзамѣщенныхъ производныхъ.

Введеніемъ третьей группы Y въ ортосоединеніе $C_6H_4X_2$ (все равно, одинаковы ли Y и X или нѣтъ) могутъ быть получены *два* изомера, именно:

X, X, Y и X, X, Y.

При метасоединеніи введеніе третьей группы даетъ возможность образованія *трехъ* изомеровъ:

X, Y, X; X, X, Y; X, Y, X.

Наконецъ изъ парасоединенія можно получить только *одно* трехзамѣщенное производное:

X, Y, X.

Наряду съ этими общими методами существуютъ еще и различные специальные. Нѣкоторые изъ нихъ могутъ быть здѣсь упомянуты. Мы увидимъ, что заключенія, выведенныя изъ нихъ, цѣликомъ покрываются выводами, сдѣланными на основаніи метода Кёрнера.

1. Абсолютное опредѣленіе положенія группъ въ ортосоединеніяхъ.

362. Для орторяда по методу Кёрнера была опредѣлена структура одного изъ дибромбензоловъ, плавящагося при $+5,6^\circ$, который даетъ два изомерныхъ нитродибромбензола, а также одного изъ ксилоловъ, плавящагося при 28° и кипящаго при 142°, и др. тѣлъ. Изъ этого ксилола при окисленіи получалась фталевая кислота, ортостроеніе которой тѣмъ са-

мимъ было доказано; строеніе ея было установлено и совершенно другимъ путемъ, а именно окисленіемъ нафталина. Этотъ углеводородъ $C_{10}H_8$ даетъ при окисленіи фталевую кислоту. Отсюда можно вывести, что строеніе его выражается формулой: $C_6H_4\langle\ \rangle C_4H_4$, т. е., что группа атомовъ C_4H_4 связана въ двухъ мѣстахъ съ бензольнымъ ядромъ. При обработкѣ нафталина азотной кислотой получается нитронафталинъ, который при окисленіи переходитъ въ нитрофталевую кислоту. Слѣдовательно, группа атомовъ C_4H_4 переходитъ въ двѣ карбоксильныхъ группы:

$$O_2N{\cdot}C_6H_3 : C_4H_4 \rightarrow O_2N{\cdot}C_6H_3\langle^{CO_2H}_{CO_2H} .$$

нитронафталинъ нитрофталевая к.

Если же мы подвергнемъ окисленію амидосоединеніе (нафтиламинъ), полученное при возстановленіи этого нитросоединенія, то получится фталевая кислота. На основаніи этого приходится заключить, что группа атомовъ C_4H_4 съ двумя углеродными атомами бензольнаго ядра образуетъ второе бензольное ядро, такъ что формула нафталина выразится:

При этомъ окисленіе нитро и амидонафталина выразится слѣдующими схемами:

NO_2 → CO_2H, CO_2H, NO_2 и NH_2 → HO_2C, HO_2C.

Отсюда видно, что фталевая кислота является ортосоединеніемъ, потому что, если бы мы допустили для нея метастроеніе, то формула нафталина выразилась бы: , что сейчасъ же повело бы къ противорѣчію, такъ какъ въ такомъ случаѣ не могъ бы получиться бензольный дериватъ изъ *обоихъ* соединеній нитро- и амидонафталина при ихъ окисленіи.

2. Абсолютное опредѣленіе мѣста группъ въ метасоединеніяхъ.

363. Л а д е н б у р г ъ слѣдующимъ образомъ доказалъ, что мезитиленъ представляетъ собой симметричный триметилбензолъ:

Если это соединеніе дѣйствительно имѣетъ строеніе:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ CH_3 & & CH_3 \\ H & & H \\ & CH_3 & \end{array}$$

то три водородныхъ атома, связанныхъ непосредственно съ бензольнымъ ядромъ, равноцѣнны. Если намъ удастся это доказать, то тѣмъ самымъ мы установимъ структуру мезитилена.

Доказательство равноцѣнности этихъ трехъ водородныхъ атомовъ слѣдующее: Мезитиленъ нитрировался, при чемъ получалось динитросоединеніе. Пусть формула углеводорода

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{H}\overset{b}{H}\overset{c}{H} \quad I$$

и динитропроизводное:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}O_2\overset{c}{H} \quad II.$$

Въ динитросоединеніи одна нитрогруппа возстановлялась и полученная амидогруппа ацетилировалась; это ацетильное производное (пока совершенно произвольно) пусть выражается:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H(C_2H_3O)\overset{c}{H} \quad III.$$

Послѣднее снова нитрируется, при чемъ должно получиться:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H(C_2H_3O)\overset{c}{N}O_2 .$$

Изъ этого соединенія амидоацетильную группу $NH(C_2H_3O)$ можно удалить (обмыливаніемъ и послѣдующимъ діазотированіемъ и т. д.). При этомъ получается динитромезитиленъ $C_6(CH_3)_3NO_2HNO_2$, который тождественъ съ первоначальнымъ динитропроизводнымъ, нитрогруппы котораго стоятъ въ положеніяхъ *a* и *b*. Отсюда слѣдуетъ:

$$H_b = H_c .$$

Для дальнѣйшаго доказательства того, что и $H_b = H^a$, служилъ нитромезидинъ *ab* (ацетильное соединеніе котораго представлено формулой III).

При помощи реакціи діазотированія амидогруппу можно удалить изъ него, при чемъ получается:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{H}\overset{c}{H} \quad IV.$$

При возстановленіи и ацетилированіи это соединеніе переходитъ въ ацетилмезидинъ:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}H(C_2H_3O)\overset{b}{H}\overset{c}{H} .$$

Послѣдній при нитрованіи даетъ:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}H(C_2H_3O)\overset{b}{N}O_2\overset{c}{H} ,$$

при чемъ рѣшительно, все равно встанетъ ли нитрогруппа въ *b* или *c*, такъ какъ равноцѣнность этихъ мѣстъ по отношенію къ *a* уже доказана.

Если изъ послѣдняго соединенія мы удалимъ ацетиламидную группу, то получится мононитромезитиленъ, тождественный съ соединеніемъ IV; слѣдовательно, $a = b = c$, а вмѣстѣ съ этимъ доказана равноцѣнность трехъ водородныхъ атомовъ.

На основаніи установленной такимъ образомъ структуры мезитилена

можно по методу 1 (**361**) вывести формулы строенія многихъ другихъ соединеній.

Напр., мезитиленъ при частичномъ окисленіи даетъ мезитиленовую кислоту $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, изъ которой при перегонкѣ съ известью получается ксилолъ, который необходимо долженъ быть m-ксилоломъ. При окисленіи этого m-ксилола была получена изофталевая кислота; отсюда для последней устанавливается метаположеніе карбоксильныхъ группъ. Эти опредѣленія положенія группъ были установлены по методу Кёрнера; именно Нёльтингу удалось получить три изомерныхъ нитроксилола, въ которыхъ положенія группъ CH_3 тѣ же самыя, какъ и въ ксилолѣ, полученномъ изъ мезитиленовой кислоты, и тѣмъ самымъ это тѣло снова характеризуется, какъ метасоединеніе.

Изъ метапроизводныхъ, у которыхъ положеніе группъ замѣщенія было опредѣлено независимо, слѣдуетъ упомянуть одинъ кипящій при 220° дибромбензолъ. Для этого вещества Кёрнеръ доказалъ, что ему соотвѣтствуетъ три изомерныхъ нитродибромбензола и три изомерныхъ трибромбензола. Наконецъ слѣдуетъ замѣтить, что плавящійся при 62° фенилендіаминъ можетъ быть полученъ изъ трехъ различныхъ діамидобензойныхъ кислотъ отщепленіемъ CO_2, чѣмъ доказывается, что онъ представляетъ собою метасоединеніе.

3. Абсолютное опредѣленіе положенія группъ въ парасоединеніяхъ.

364. Для опредѣленія структуры отдѣльныхъ членовъ параряда методъ Кёрнера имѣетъ большое значеніе. Изъ ксилола, кипящаго при 138° и плавящагося при +13°, могъ быть полученъ только одинъ нитроксилолъ; фенилендіаминъ, плавящійся при 140°, можетъ быть полученъ отщепленіемъ CO_2 только изъ одной діамидобензойной кислоты.

И эти опредѣленія положенія могутъ быть подтверждены другимъ путемъ; напр., для пара-оксибензойной кислоты строеніе ея можетъ быть доказано и абсолютнымъ способомъ. Она получается изъ бромбензойной кислоты. Послѣдняя получается изъ бромтолуола, который, въ свою очередь, можетъ быть переведенъ въ ксилолъ; при окисленіи ксилола получается терефталевая кислота. Слѣдовательно, въ p-оксибензойной кислотѣ мы имѣемъ очень широкое основаніе для дальнѣйшихъ опредѣленій положенія группъ.

Доказательство можетъ быть произведено слѣдующимъ образомъ: при нитрированіи бромбензойной кислоты, которая получается прямымъ бромированіемъ бензойной кислоты, получаются двѣ изомерныхъ нитробромбензойныхъ кислоты. Послѣднія при возстановленіи и одновременномъ замѣщеніи атома брома переходятъ въ одну и ту же амидобензойную, ан-

траниловую кислоту, которая можетъ быть переведена діазотированіемъ въ салициловую кислоту. Изъ только что приведенныхъ фактовъ выясняется, что нитрогруппа въ обоихъ изомерахъ расположена симметрично по отношенію къ карбоксилу, т. е. связана съ 2 или 6, и съ 3 или 5, если карбоксильная группа стоитъ на 1. Въ такомъ же точно положеніи должна находиться гидроксильная группа въ салициловой кислотѣ. Относительно положенія атома брома на основаніи всего вышесказаннаго можно прійти къ заключенію, что онъ не можетъ находиться на 4; потому что изъ Br⟨ ⟩CO_2H не могутъ быть произведены два изомерныхъ нитросоединенія, которыя при возстановленіи давали бы одну и ту же амибензойную кислоту. Слѣдовательно атомъ брома по отношенію къ карбоксилу долженъ стоять въ m- или o-положеніи. Полученная изъ этого соединенія оксибензойная кислота съ точкой плавленія 200° должна, слѣдовательно, быть m- или o-соединеніемъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ и для изомерной съ нею салициловой кислоты тѣмъ самымъ доказывается, что послѣдняя можетъ быть только m- или o-соединеніемъ. Такимъ образомъ для третьей извѣстной оксибензойной кислоты съ точкой плавленія 310° остается только парастроеніе.

Опредѣленіе положенія группъ у три- и многопроизводныхъ бензола.

365. Опредѣленіе положенія группъ замѣщенія въ три- и многопроизводныхъ бензола по большей части можетъ быть произведено изслѣдованіемъ зависимости, въ которой они стоятъ къ двупроизводнымъ извѣстнаго строенія. Если, напр., хлорнитранилинъ $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$ съ одной стороны получается нитрированіемъ m-хлоранилина ⟨ ⟩Cl (с NH_2 вверху), и съ другой стороны онъ же даетъ при замѣщеніи амидогруппы водородомъ p-хлорнитробензолъ NO_2⟨ ⟩Cl, то его структура будетъ:

NO_2⟨ ⟩Cl (с NH_2 внизу).

Какъ примѣръ сложнаго случая опредѣленія положенія группъ замѣщенія, слѣдуетъ упомянуть, какъ было опредѣлено положеніе этихъ группъ въ пикриновой кислотѣ (350).

Осторожнымъ нитрированіемъ фенола получаются два мононитрофенола:

OH, NO_2 (рядомъ) — точ. плавл. 45° и OH, NO_2 (напротивъ) — точ. плавл. 114°

Эти вещества должны быть o- и p-соединеніями, такъ какъ третій нитрофенолъ можетъ быть полученъ изъ m-динитробензола (строеніе котораго доказывается по продукту его возстановленія, m-фенилендіамину [**363**]) возстановленіемъ въ m-нитралининъ и превращеніемъ послѣдняго черезъ діазосоединеніе въ соотвѣтствующій фенолъ.

Оба нитрофенола при дальнѣйшемъ нитрированіи даютъ одинъ и тотъ же динитрофенолъ, формула котораго вслѣдствіе этого должна быть:

OH, NO_2 (2), NO_2 (4) — бензольное кольцо.

Мононитрофенолъ, плавящійся при 114°, переходитъ при окисленіи въ хинонъ, т. е. представляетъ собой парасоединеніе; вслѣдствіе этого для плавящагося при 45° соединенія остается поэтому только o-строеніе. Этотъ ортонитрофенолъ при нитрированіи кромѣ динитрофенола 1, 2, 4 (OH въ 1) даетъ еще другой, строенія (1, 2, 6):

OH, NO_2, NO_2 (1, 2, 6) — бензольное кольцо,

такъ какъ при нагрѣваніи метиловаго эфира этого соединенія со спиртовымъ растворомъ амміака група OCH_3 замѣщается группою NH_2 и полученное соединеніе

NH_2, NO_2, NO_2 (1, 2, 6) — бензольное кольцо

при замѣщеніи NH_2 водородомъ даетъ обыкновенный, т. е. метадинитробензолъ. Теперь мы имѣемъ два динитрофенола съ извѣстнымъ строеніемъ:

OH, NO_2 (2), NO_2 (4) и OH, NO_2 (2), NO_2 (6).

Оба при дальнѣйшемъ нитрированіи даютъ пикриновую кислоту, которой поэтому должна быть приписана формула

OH, NO_2 (2), NO_2 (6), NO_2 (4).

На основаніи однажды установленной структуры этой кислоты выясняется и положеніе нитрогруппъ въ обыкновенномъ тринитробензолѣ, такъ какъ это соединеніе при окисленіи легко переходитъ въ пикриновую кислоту (**328**). Значитъ она представляетъ собою симметричное соединеніе.

Равноцѣнность водородныхъ атомовъ бензола.

Въ п. **273** было уже сказано, что неизвѣстно изомерныхъ монопроизводныхъ бензола. Отсюда было сдѣлано заключеніе, что всѣ шесть водородныхъ атомовъ его равноцѣнны.

Въ пользу этого заключенія можно привести и болѣе прямыя доказательства. Одно изъ нихъ, отличающееся своей простотой, должно быть здѣсь приведено; высказано оно Нельтингомъ.

Обозначимъ шесть водородныхъ атомовъ бензола *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*; допустимъ совершенно произвольно, что амидогруппа въ анилинѣ занимаетъ мѣсто *a*. Діазотированіемъ анилинъ превращается въ бромбензолъ, который по способу Фиттига (273, 1) превращается въ толуолъ, въ которомъ метильная группа стоитъ, значитъ, на мѣстѣ *a*. Если толуолъ нитровать, то образуются три изомерныхъ нитротолуола (нитрометатолуола получается очень мало). Въ этихъ соединеніяхъ мы обозначимъ мѣсто нитрогруппъ произвольно черезъ *b*, *c* и *d*.

При возстановленіи нитротолуоловъ получаются три толуидина, а при окисленіи послѣднихъ (при чемъ амидогруппа защищается ацетилированіемъ)—три амидобензойныхъ кислоты. Такъ какъ изъ этихъ послѣднихъ отщепленіемъ CO_2 получается анилинъ, совершенно тождественный съ тѣмъ, изъ котораго мы исходили, то тѣмъ самымъ доказывается равноцѣнность *a*, *b*, *c* и *d*:

$$\underset{a}{C_6H_5NH_2} \longrightarrow \underset{a}{C_6H_5Br} \longrightarrow \underset{a}{C_6H_5\cdot CH_3} \begin{cases} \nearrow C_6H_4<^{CH_3\ a}_{NO_2\ b} \\ \rightarrow C_6H_4<^{CH_3\ a}_{NO_2\ c} \\ \searrow C_6H_4<^{CH_3\ a}_{NO_2\ d} \end{cases}$$

$$\begin{matrix} \longrightarrow C_6H_4<^{CO_2H\ a}_{NO_2\ b} & \searrow & \\ \longrightarrow C_6H_4<^{CO_2H\ a}_{NO_2\ c} & \rightarrow & C_6H_5NH_2 \quad a=b=c=d. \\ \longrightarrow C_6H_4<^{CO_2H\ a}_{NO_2\ d} & \nearrow & \end{matrix}$$

Для того, чтобы доказать, что *e* и *f* также тождественны съ четырьмя остальными водородными атомами, мы исходимъ изъ ортотолуидина и допускаемъ, что въ немъ группа CH_3 находится въ положеніи *a*, группа же NH_2—въ *b*. Нитрированіемъ его ацетильнаго соединенія и послѣдующимъ отщепленіемъ ацетильной группы получаются четыре изомерныхъ нитро-ортотолуидина. *a* и *b* были уже заняты и, слѣдовательно, нитрогруппы должны были занять мѣста *c*, *d*, *e* и *f*. Замѣщеніемъ амидогруппы получаются четыре нитротолуола *ac*, *ad*, *ae* и *af*, изъ которыхъ

два первыхъ уже были получены выше; но отсюда получается, что нитротолуолъ *ae* тождественъ съ *ac* (мета-нитротолуолъ) и *af* съ *ae* (орто-нитротолуолъ), чѣмъ доказывается равноцѣнность *c* съ *e* и *b* съ *f*, а, слѣдовательно, вполнѣ устанавливается равноцѣнность всѣхъ шести водородныхъ атомовъ бензола:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ c\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ d\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ e\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ f\end{cases}$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ c\end{cases} \text{ и } C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ e\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3\ a\\ NO_2\ c = e\end{cases}.$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ d\end{cases} \text{ и } C_6H_3\begin{cases}CH_3\ a\\ NH_2\ b\\ NO_2\ f\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3\ a\\ NO_2\ b = f\end{cases}$$

Взаимное вліяніе вступающихъ группъ замѣщенія.

366. Оно очень замѣтно и обнаруживается самымъ различнымъ образомъ, прежде всего по положенію, занимаемому различными группами при одновременномъ или послѣдовательномъ ихъ введеніи въ бензольное ядро.

Разсмотримъ сначала простѣйшій случай введенія въ однозамѣщенный продуктъ C_6H_5X второй группы замѣщенія. Опытъ показалъ, что изъ трехъ теоретически возможныхъ изомеровъ одинъ получается, какъ главный продуктъ, другой въ меньшемъ количествѣ и третьяго бываетъ совсѣмъ мало. Если, напр., нитрировать бензойную кислоту при 0°, то получается 80,2% мета-, 18,5% орто- и только 1,3% пара-нитробензойной кислоты. При нитрованіи нитробензола изъ трехъ динитробензоловъ (если нитрованіе ведется при 30°) получается: 90,9% мета-, 8,1% орто- и 1% парасоединенія. Вообще принимается, что при введеніи второй группы получается только одинъ или два изомера; однако при тщательномъ изслѣдованіи полученнаго вещества по большей части можно открыть ничтожныя количества третьяго; поэтому, вѣроятно, получаются всѣ три изомера, хотя и въ очень различныхъ количествахъ.

Относительныя количества, въ которыхъ получаются возможные изомеры, зависятъ, во-первыхъ, отъ имѣющихся уже группъ замѣщенія, во-вторыхъ, отъ тѣхъ, которыя вводятся, и, въ третьихъ, отъ температуры, т. е. отъ отдѣльныхъ побочныхъ причинъ. Нижеслѣдующая таблица даетъ обзоръ закономѣрности замѣщеній, поскольку они зависятъ только отъ двухъ первыхъ факторовъ. Цифры, заключенныя въ скобки, показываютъ побочные продукты.

Существующая группа замѣщ. въ 1	Вступающая группа замѣщенія встаетъ въ:				
	Cl	Br	J	SO_3H	NO_2
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	—	4 (2)	—	4	4 (2)
J	—	—	—	—	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO_3H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO_2	3	—	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH_2	4	4	4	4	4 (2)
CH_3	4 (2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO_2H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	4	—	—	3

Изъ этой таблицы видно, что существуетъ нѣкоторая противоположность между образованіемъ орто- и парапроизводныхъ съ одной стороны и метапроизводныхъ съ другой. Или въ качествѣ главнаго продукта получаются оба первыхъ, или же перевѣшиваетъ послѣднее. Относительно вліянія температуры при нѣкоторыхъ точно изслѣдованныхъ случаяхъ нитрированія было показано, что количество побочныхъ продуктовъ тѣмъ меньше, чѣмъ ниже температура нитрированія.

Эта противоположность между орто- и парапроизводными—съ одной стороны—и метапроизводными съ другой выступаетъ не только при ихъ образованіи, но проявляется во многихъ ихъ свойствахъ.

Вообще можно сказать: метасоединенія оказываютъ большее сопротивленіе химическимъ воздѣйствіямъ, чѣмъ орто- и парапроизводныя. Примѣръ этого явленія мы уже изучили (**328**). Здѣсь приведемъ еще другой: орто- и парабромнитробензолъ $C_6H_4BrNO_2$ могутъ быть переведены при помощи амміака въ соотвѣтствующіе нитранилины $C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2}$, тогда какъ метабромнитробензолъ съ амміакомъ не реагируетъ.

367. Иногда группы, стоящія въ ортоположеніи, задерживаютъ или совсѣмъ уничтожаютъ реакціи, протекающія обычно совершенно гладко. Вотъ нѣсколько примѣровъ:

Извѣстно, что кислота, растворенная въ избыткѣ абсолютнаго алкоголя, почти цѣликомъ этерифицируется при пропусканіи хлороводорода (**99**,1).

Однако В. Мейеръ и его ученики нашли, что образованія сложныхъ эфировъ при этихъ условіяхъ совершенно не происходитъ, если двѣ группы замѣщенія стоятъ въ ортоположеніи по отношенію къ карбоксилу.

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ X\diagup\diagdown X \\ \mid\quad\mid \\ \diagdown\diagup \end{array};$$

если же ихъ другимъ путемъ (съ помощью солей серебра и іодопроизводнаго предѣльнаго углеводорода) превратить въ сложный эфиръ, то послѣдній обмыливается чрезвычайно трудно. При другомъ положеніи двухъ группъ замѣщенія эти своеобразныя явленія совсѣмъ не наблюдаются или же проявляются не въ той мѣрѣ.

Двузамѣщенные по ортоположеніямъ кетоны $C_6H_3(CH_3)_2{\cdot}CO{\cdot}R$ (CH₃ в обоихъ орто-положеніяхъ; R = алкильная группа) не даютъ оксимовъ; о-о-ксилидинъ $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (CH₃ въ обоихъ орто-положеніяхъ къ NH_2) не можетъ быть переведенъ въ четырехзамѣщенный аммоній обработкой CH_3J. Пентаметилбензонитрилъ $C_6(CH_3)_5CN$ не обмыливается въ соотвѣтствующую кислоту; въ о-о-динитротолуолѣ $C_6H_3(NO_2)_2{-}CH_3$ (NO_2 въ обоихъ орто-положеніяхъ) даже при 200° нельзя замѣстить водородъ метильной группы обычнымъ путемъ галоидомъ; точно такъ же не удается эта реакція съ 1, 2, 4-динитротолуолами и т. д.

Даже и дальше стоящія группы оказываютъ иногда аналогичное дѣйствіе: въ симметричномъ тринитробензолѣ легко замѣнить одну изъ группъ NO_2 группой OCH_3 при помощи метилата натрія, тогда какъ съ тринитротолуоломъ $NO_2{-}C_6H_2(NO_2)_2{-}CH_3$ (NO_2 въ обоихъ орто-положеніяхъ и въ пара-положеніи къ CH_3) эта реакція не идетъ. Слѣдовательно, метильная группа препятствуетъ замѣщенію нитрогруппы, находящейся тоже въ параположеніи.

Однако существуютъ случаи, когда группы, стоящія въ ортоположеніи, дѣлаютъ стоящую между ними группу болѣе способной къ реакціямъ.

Гидроароматическія соединенія.

368. Въ природѣ существуетъ большое количество веществъ, которыя по своему содержанію водорода стоятъ между ароматическими соединеніями съ насыщенными боковыми цѣпями и предѣльными алифатическими соединеніями и легко могутъ быть переведены въ ароматическія соединенія. Въ кавказскомъ керосинѣ находятся н а ф т е н ы съ общей формулой

C_nH_{2n}: не смотря на то, что они содержатъ двумя атомами водорода меньше, чѣмъ предѣльные углеводороды C_nH_{2n+2}, они все же обладаютъ характеромъ предѣльныхъ соединеній, что можетъ быть объяснено только тѣмъ, что они не имѣютъ многократныхъ связей, но представляютъ собою соединенія съ замкнутымъ кольцомъ углеродныхъ атомовъ:

$$\begin{array}{ccccc} & \diagup CH_2 & - & CH_2 \diagdown & \\ H_2C & & & & CH_2 \, . \\ & \diagdown CH_2 & - & C_2H \diagup & \end{array}$$

гексаметиленъ C_6H_{12}.

Въ качествѣ продуктовъ растительнаго царства извѣстенъ цѣлый рядъ соединеній $C_{10}H_{16}$, терпеновъ, которые составляютъ существенную составную часть эфирныхъ маселъ. Послѣднія содержатъ кромѣ того соединенія $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ и $C_{10}H_{20}O$, къ которымъ принадлежатъ производныя камфоры. Терпены и камфора легко превращаются въ соединенія ароматическаго ряда и поэтому также принадлежатъ къ гидроароматическимъ соединеніямъ. Благодаря успѣхамъ, сдѣланнымъ въ этой области органической химіи, теперь возможна систематическая обработка этихъ веществъ.

Ихъ можно получить, идя принципіально различными путями; во-первыхъ, изъ алифатическихъ и, во-вторыхъ, изъ ароматическихъ соединеній. Мы упомянемъ сначала о нѣсколькихъ примѣрахъ.

Какъ уже было сообщено въ п. **272**, адипиновокислый кальцій при сухой перегонкѣ даетъ кетопентаметиленъ; точно такъ же при сухой перегонкѣ пимелиновокислаго кальція получается кетогексаметиленъ $C_6H_{10}O$:

$$\begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad Ca \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \diagup \end{array} = CaCO_3 + \begin{array}{l} \quad CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \qquad\qquad \diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad CO \, . \\ \diagdown \qquad\qquad \diagup \\ \quad CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$$

пимелиновокислый кальцій — кетогексаметиленъ

Вѣрность этой структурной формулы подтверждается тѣмъ, что это вещество даетъ общія всѣмъ кетонамъ реакціи и разбавленной азотной кислотой почти цѣликомъ окисляется въ адипиновую кислоту:

$$\begin{array}{ccc} & \diagup CH_2 & \\ H_2C & & \diagdown CO \\ | & & | \\ H_2C & & \diagup CH_2 \\ & \diagdown CH_2 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & \diagup CH_2 & \\ H_2C & & \diagdown COOH \\ | & & \\ H_2C & & \diagup COOH \\ & \diagdown CH_2 & \end{array} .$$

кетогекса-метиленъ — адипиновая кислота

Чрезвычайно любопытный синтезъ производныхъ гексаметилена представляетъ собою синтезъ ихъ изъ янтарнокислаго этиловаго эфира. Подъ дѣйствіемъ натрія двѣ молекулы послѣдняго конденсируются въ сукцинилоянтарный эфиръ (точка плавленія 127°).

$$\begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 & \diagup CO_2C_2H_5 \\ CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \\ \diagup & \diagup \\ CO_2C_2H_5 & C_2H_5OCO \end{matrix} = \begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ C_2H_5O_2C\cdot HC & & CH_2 \\ & CO & \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Янтарный эфиръ — сукцинилоянтарный эфиръ

При обмыливаніи и нагрѣваніи соотвѣтствующей свободной кислоты до 200° послѣдняя отщепляетъ $2CO_2$ и переходитъ въ пара-дикетогексаметиленъ:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup\end{matrix}CO$$

Кромѣ этого синтеза структура этого вещества доказывается тѣмъ, что оно при возстановленіи превращается въ кетогексаметиленъ.

Второй способъ полученія гидроароматическихъ соединеній очень упрощенъ изысканіями Сабатье и Сандерена. Они нашли, что многіе ароматическіе углеводороды, какъ бензолъ и его гомологи, очень легко присоединяютъ водородъ (гидрируются), если ихъ въ парообразномъ состояніи смѣшать съ водородомъ и подвергнуть эту смѣсь каталитическому дѣйствію мелко раздробленнаго никкеля (возстановленнаго изъ окиси):

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}.$$

Бензолъ — гексаметиленъ

Бензойная кислота гидрируется въ гексагидробензойную кислоту при введеніи натрія въ кипящій растворъ ея въ амиловомъ спиртѣ. Фталевыя кислоты и кислоты высшей основности способны гидрироваться уже при обработкѣ растворовъ ихъ натріевыхъ солей амальгамой натрія.

При обработкѣ гидроароматическихъ веществъ рекомендуется разсматривать отдѣльно производныя цимола, потому что они представляютъ собою терпеновыя тѣла, отличающіяся многими особенностями. Мы начнемъ краткимъ обзоромъ другихъ гидроароматическихъ соединеній.

369. Простѣйшимъ представителемъ тѣлъ этого класса является самъ гексаметиленъ, который легче всего получается по методу гидрированія водородомъ съ никкелемъ въ качествѣ катализатора. Какъ и его гомологи, онъ представляетъ собою свѣтлую, какъ воду, жидкость. Его точка кипѣнія 80°, т. е. очень близка къ точкѣ кипѣнія бензола (80,4°). Вслѣдствіе этого не удается отдѣлить гексаметиленъ отъ бензола фракціонной перегонкой сырого продукта гидрированія. Для отдѣленія пользуются его индифферентностью по отношенію къ слабо дымящейся сѣрной кислотѣ

или концентрированной азотной, которыми бензолъ превращается въ сульфокислоту и нитробензолъ. Оба эти соединенія растворимы въ избыткѣ кислоты, а гексаметиленъ нерастворимъ, такъ что его отдѣленіе производится очень легко. Чистота гексаметилена лучше всего контролируется по его точкѣ плавленія (**89**), которая лежитъ у $+6{,}4^{0}$, т. е. очень близко къ точкѣ плавленія бензола ($+5{,}4^{0}$).

При дѣйствіи хлора, которое протекаетъ очень энергично при дневномъ свѣтѣ и сопровождается взрывомъ на прямомъ солнечномъ свѣтѣ, —получаются продукты замѣщенія, изъ которыхъ монохлоргексаметиленъ $C_6H_{11}Cl$ можетъ быть отдѣленъ фракціонной перегонкой. Хлоръ въ этомъ веществѣ не легко замѣстить гидроксиломъ; при обработкѣ спиртовымъ ѣдкимъ кали оно отщепляетъ соляную кислоту и переходитъ въ тетрагидробензолъ C_6H_{10}, жидкость съ точкой кипѣнія $83—84^{0}$ обладающую всѣми свойствами непредѣльнаго соединенія.

При пропусканіи смѣси водорода съ парами фенола надъ мелко раздробленнымъ никкелемъ образуется гексагидрофенолъ, прозрачная нѣсколько густоватая жидкость, кипящая при $160{,}5^{0}$ и застывающая при низшей температурѣ въ камфорообразную массу, плавящуюся при $+20^{0}$.

Вышеупомянутый пара-дикетогексаметиленъ (точка плавленія 78^{0}) при осторожномъ возстановленіи амальгамой натрія при пропусканіи углекислоты превращается въ двуатомный спиртъ—хинитъ:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \\ \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CO + 4H = HCOH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \\ \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\end{matrix}HCOH\,.$$

р-дикетогексаметиленъ — хинитъ

Это вещество получается въ двухъ модификаціяхъ, отличаемыхъ приставками „цис"—и „транс"; онѣ могутъ быть отдѣлены одна отъ другой при помощи ихъ ацетильныхъ производныхъ. Наблюдаемая здѣсь изомерія пространственнаго свойства, какъ можно видѣть на основаніи слѣдующаго: фиг. 37 (**169**) представляетъ кольцо пентаметилена; если представить себѣ пятиугольникъ, лежащій въ плоскости бумаги, то изъ каждой пары свободныхъ единицъ сродства углероднаго атома одна направлена отъ чертежа впередъ, другая—за чертежъ. Если представить себѣ такимъ же образомъ кольцо гексаметилена, то мы получимъ слѣдующую перспективную фигуру:

,

при чемъ, единицы сродства, не образующія кольца, ради простоты изображены перпендикулярными штрихами. Изомерія хинита объясняется тѣмъ,

что въ цис-формѣ обѣ гидроксильныя группы лежатъ по одну сторону шестиугольника, а въ транс-формѣ съ каждой стороны шестиугольника находится по одной гидроксильной группѣ:

```
    H     H                    H     H
   |_______|                  |_______|
OH /H     H\ OH           OH /H     H\ H
H \ H     H / H           H  \ H     H / OH .
   |‾‾‾‾‾‾‾|                  |‾‾‾‾‾‾‾|
    H     H                    H     H
```

цис-хинитъ
точ. плавл. 101^0

транс-хинитъ, точка
плавл. 139^0.

Шестиатомный спиртъ, производимый отъ гексаметилена, инозитъ $C_6H_{12}O_6$ имѣетъ, какъ это видно по формулѣ, тотъ же самый составъ, какъ и гексозы. Онъ содержится въ различныхъ растеніяхъ, а также въ мускулахъ сердца, печени и мозгу. Вслѣдствіе своего сладкаго вкуса онъ долгое время причислялся къ сахарамъ. Но что онъ представляетъ собою производное гексаметилена, видно изъ того, что онъ при возстановленіи іодоводородной кислотой переходитъ въ бензолъ, фенолъ и трехіодистый фенолъ, пятихлористымъ фосфоромъ превращается въ хинонъ и его производныя. Присутствіе шести гидроксильныхъ группъ доказывается образованіемъ шестиацетильнаго производнаго.

Кетогексаметиленъ, о приготовленіи котораго изъ пимелиновой кислоты было уже упомянуто, получается легче всего при пропусканіи паровъ гексагидрофенола надъ мелко раздробленной мѣдью (**109**,3); онъ кипитъ при 155^0 и въ щелочныхъ растворахъ образуетъ прекрасно кристаллизующійся продуктъ конденсаціи съ бензойнымъ альдегидомъ.

```
   /CH2·CH2 + OHC·C6H5                /CH2·C=CH·C6H5
CH2       >CO            = 2 H2O + CH2       >CO        ,
   \CH2·CH2 + OHC·C6H5                \CH2·C=CH·C6H5
```

кетогексаметиленъ

дибензаль-кетогексаметиленъ.

Гидроароматическія карбоновыя кислоты по своимъ свойствамъ примыкаютъ къ предѣльнымъ. Гексагидробензойная кислота обладаетъ прогорклымъ запахомъ, похожимъ на запахъ капроновой кислоты; она плавится уже при 29^0, т. е. гораздо ниже бензойной ($121{,}4^0$). Среди гидрированныхъ фталевыхъ кислотъ найдены изомеры, которые могутъ быть разсматриваемы, какъ изомеры хинита.

Терпены.

370. Гидрированныя производныя цимола и ихъ продукты замѣщенія обозначаются общимъ названіемъ терпеновъ. Всѣ они встрѣчаются

въ растительномъ царствѣ. Для выдѣленія ихъ изъ частей растеній обыкновенно пользуются ихъ свойствомъ легко перегоняться съ парами воды. Дестиллятъ состоитъ изъ двухъ жидкихъ слоевъ, нижняго—воды и верхняго—терпеновъ. Верхній слой высушивается и разлагается на свои составныя части фракціонной перегонкой иногда съ примѣненіемъ вакуума. Для ихъ дальнѣйшей очистки иногда является необходимымъ перевести ихъ въ соединенія, которыя легко можно отдѣлить отъ примѣсей при помощи кристаллизаціи; послѣ такой очистки терпены снова выдѣляются изъ соединеній въ чистомъ видѣ.

Для того, чтобы имѣть болѣе простую номенклатуру безчисленныхъ производныхъ гидрированнаго цимола, Байеръ нумеруетъ углеродные атомы цимола слѣдующимъ образомъ:

```
           C7
           |
           C
           |
      C6   1   2C
      |         |
      C5   4   3C .
           |
           C
           |
           C8
          / \
        C9   C10
```

Двойная связь между двумя атомами углерода, напр., 3 и 4 обозначается Δ^3; предѣльный циклическій углеводородъ $C_{10}H_{20}$, гексагидроцимолъ, получилъ названіе ментана: онъ не найденъ въ природѣ, однако можетъ быть легко полученъ гидрированіемъ цимола при помощи водорода и никкеля; точка кипѣнія его 170°.

Большой интересъ представляютъ собой предѣльные спирты и кетоны, производимые отъ ментана. Ментолъ или ментанолъ (3) образуетъ главную составную часть мятнаго масла, изъ котораго онъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ при охлажденіи. Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, обладающихъ сильнымъ запахомъ перечной мяты. Его точка плавленія 43°. Ему приписываютъ строеніе:

```
          CH3
          |
          CH
        /    \
    H2C        CH2
     |          |
    H2C        CHOH
        \    /
          CH
          |
          CH
        /    \
     CH3      CH3
```

ментолъ

Что ментолъ представляетъ собой вторичный спиртъ, слѣдуетъ прежде всего изъ того, что при окисленіи хромовой кислотой онъ теряетъ два атома водорода и превращается въ вещество, обладающее всѣми свойствами кетона. Кетонъ этотъ называется ментономъ; онъ также содержится въ мятномъ маслѣ. Скелетъ цимола можно прослѣдить въ ментолѣ при многихъ переходахъ послѣдняго въ цимолъ или его производныя; на основаніи одного изъ этихъ переходовъ доказывается положеніе гидроксильной группы на мѣстѣ 3.

Именно, если ментонъ, растворенный въ хлороформѣ, обрабатывать бромомъ, то получается диброммментанъ, изъ котораго при помощи хинолина можно отщепить 2HBr, при чемъ получается тимолъ $CH_3\langle\ \rangle C_3H_7$.
OH

Что въ тимолѣ гидроксильная и метильная группа стоятъ въ метаположеніи видно изъ того, что онъ при нагрѣваніи съ P_2O_5 отщепляетъ пропиленъ и даетъ мета-крезолъ (**286**).

Двухатомный спиртъ, производимый отъ ментана,—терпинъ $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Гидратъ его $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ образуется при стояніи терпентиннаго масла $C_{10}H_{16}$ съ разбавленной азотной кислотой и спиртомъ въ плоской чашкѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней. Значитъ терпентинное масло присоединяетъ три молекулы воды. Гидратъ терпина обладаетъ большой способностью кристаллизоваться; при нагрѣваніи онъ теряетъ одну молекулу воды, послѣ чего перегоняется безводный терпинъ при 258°. Точка плавленія гидрата 117°.

Терпинъ можетъ быть полученъ синтетически изъ геранiоля (**149**). Если это вещество, выражаемое формулой

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH\cdot CH_2\cdot OH\ ,$$

гераніоль

взбалтывать продолжительное время съ 5%-ной кислотой, то оно присоединяетъ двѣ молекулы воды и почти цѣликомъ переходитъ въ терпингидратъ:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & C & \\ H_2C & & CH \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2OH \\ & CH & \\ & \| & \\ & C & \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & C\cdot OH & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2OH \\ & CH_2 & \\ & | & \\ & C\cdot OH & \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix} - H_2O \quad \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & C\cdot OH & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH & \\ & | & \\ & C\cdot OH & \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix};$$

гераніоль — терпингидратъ — терпинъ

На основанiи этого синтеза терпинъ можно было бы разсматривать, какъ дiоксиментанъ (1,8). Это допущенiе подтверждается слѣдующими аргументами. Во-первыхъ, iодоводородной кислотой онъ возстановляется въ ментанъ; слѣдовательно онъ содержитъ скелетъ цимола. Положенiе 8 одной изъ гидроксильныхъ группъ доказывается окисленiемъ терпина при помощи азотной кислоты, при чемъ получается теребиновая кислота. Она имѣетъ строенiе

```
┌──CO
│   |
│ H₂C╲   ╱CO₂H
│      CH          ,
│       |
O ───── C
       ╱ ╲
    CH₃   CH₃
```

теребиновая кисл.

которое совершенно ясно указываетъ на то, что одна гидроксильная группа находится на указанномъ мѣстѣ.

Строенiе самой теребиновой кислоты доказывается ея синтезомъ изъ бромянтарнаго эфира и ацетона въ присутствiи цинка:

```
                                                  ZnBr
                                                   ·
                                                   O
CH₃╲                                     CH₃╲      ·
    >CO + Br·CH·CO₂C₂H₅                      >C ─ CH·CO₂C₂H₅
CH₃╱         |                    =      CH₃╱      |
      + Zn  CH₂·CO₂C₂H₅                           CH₂·CO₂C₂H₅

              CH₃╲
                  >C ─ CH·CO₂H
              CH₃╱ |     |
        ──→        |     |
                   O╲    |
                   OC·CH₂
```

теребиновая кислота

Для положенiя второй гидроксильной группы на основанiи синтеза терпина изъ геранiоля мы имѣемъ выборъ между положенiями 1 и 2. Если бы гидроксилъ стоялъ на 2, то этотъ атомъ углерода былъ бы асимметричнымъ. Но терпинъ недѣятеленъ, и до сихъ поръ не удалось расщепить его на дѣятельныя производныя. Значитъ, въ немъ нѣтъ асимметричнаго углероднаго атома, что можетъ быть только тогда, если второй гидроксилъ занимаетъ мѣсто 1.

При отниманiи отъ терпина воды наряду съ другими веществами (см. ниже) получается соединенiе $C_{10}H_{18}O$, не обладающее ни спиртовыми, ни кетонными свойствами. Оно тождественно съ ц и н е о л е м ъ, составной частью безчисленныхъ эфирныхъ маселъ; особенно богаты имъ эвка-

липтовое и цитварное (Oleum cinae) масла. На основаніи его образованія и свойствъ цинеолю приписываютъ строеніе:

```
          CH₃
          |
          C——————————┐
        /   \        |
    H₂C      CH₂     |
     |        |      |
    H₂C      CH₂     |
        \   /        |
          CH         |
          |          |
          C——————————O
        /   \
     CH₃     CH₃
```

цинеолъ

371. Среди непредѣльныхъ производныхъ ментана есть также очень важныя соединенія.

Углеводороды $C_{10}H_{18}$ (называемые ментенами) съ одной двойной связью въ молекулѣ представляютъ мало интереса. Но отъ нихъ производится спиртъ терпинеолъ и кетонъ пулегонъ, о которыхъ слѣдуетъ здѣсь упомянуть.

Терпинеолъ $C_{10}H_{18}O$ содержится въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ, пахнетъ ландышами и сиренью, плавится при 35° и кипитъ при 218°. Онъ находится въ очень близкомъ родствѣ съ терпиномъ: при взбалтываніи его съ разведенной сѣрной кислотой онъ переходитъ въ гидратъ терпина; наоборотъ, послѣднее соединеніе при дѣйствіи того же самаго реактива легко теряетъ воду и превращается обратно въ терпинеолъ. Поэтому относительно его структуры нужно думать, что она близка къ структурѣ терпина; можетъ быть еще только вопросъ о томъ, какая изъ двухъ гидроксильныхъ группъ его отщепляется въ видѣ воды съ атомомъ водорода. Если при этомъ мы примемъ во вниманіе, что извѣстна активная форма терпинеоля, то мы легко прійдемъ къ заключенію, что это должна быть гидроксильная группа 1, и спиртъ долженъ имѣть слѣдующую структуру:

```
         CH₃                          CH₃
          ·                            ·
          C                           C·OH
        //  \                        /    \
    H₂C      CH                  H₂C      CH₂
     |        |         ⇄         |        |
    H₂C      CH₂                 H₂C      CH₂
        \   /                        \    /
          CH                           CH
          |                            |
         C·OH                         C·OH
        /    \                       /    \
     CH₃     CH₃                  CH₃     CH₃

     терпинеолъ                    терпинъ
```

такъ какъ въ этой формулѣ углеродный атомъ 4 асимметриченъ; напротивъ потеря воды между атомами углерода 4, 8; 8, 9 (или 10) или 1,7 не могло бы произвести асимметрическій атомъ углерода въ молекулѣ.

Пулегонъ $C_{10}H_{16}O$ представляетъ собой главную составную часть дешеваго полейнаго масла; онъ кипитъ при 222° и пахнетъ перечной мятой. Вслѣдствіе образованія оксима онъ можетъ разсматриваться, какъ кетонъ; при возстановленіи натріемъ и спиртомъ онъ присоединяетъ четыре атома водорода и переходитъ въ ментолъ, откуда слѣдуетъ, что карбонильная группа занимаетъ въ молекулѣ положеніе 3. Двойная связь находится между углеродными атомами 4 и 8, такъ какъ и при окисленіи и при нагрѣваніи съ водой пулегонъ отщепляетъ ацетонъ:

```
        CH3                      CH3
         |                        |
         CH                       CH
       /    \                   /    \
    H2C      CH2             H2C      CH2
     |        |    + 4 H =    |        |
    H2C      CO              H2C      CHOH
       \    /                   \    /
         C                        CH
         ‖                        |
         C                        CH
       /   \                    /    \
    CH3    CH3               CH3     CH3

     пулегонъ                  ментолъ
```

Изъ производныхъ ментана съ двумя двойными связями слѣдуетъ прежде всего упомянуть углеводороды: терпиноленъ, d- и l-лимонены, а также ихъ рацемическое производное, дипентенъ. Они имѣютъ формулу $C_{10}H_{16}$. Терпиноленъ кипитъ при 185°; онъ получается при кипяченіи терпинеола съ растворомъ щавелевой кислоты, при чемъ происходитъ отщепленіе одной молекулы воды. Теоретически отщепленіе это можетъ происходить двояко:

```
                                  I                         II
      CH3                        CH3                        CH3
       |                          |                          |
       C                          C                          C
     /   \\                     /   \\                     /   \\
  H2C     CH                 H2C     CH                 H2C     CH
   |       |     - H2O =      |       |       или        |       |
  H2C     CH2                H2C     CH2                H2C     CH2
     \   /                      \   /                      \   /
      CH                          C                         CH
       |                          ‖                          |
      C·OH                        C                          C
     /   \                      /   \                     //   \
  CH3     CH3                CH3     CH3                CH2     CH3

   терпинеолъ                 терпиноленъ               d и l- лимонены
```

Такъ какъ терпиноленъ оптически недѣятеленъ и происходитъ изъ дѣятельнаго оптически вещества, то онъ долженъ быть лишенъ своего асимметричнаго углероднаго атома. Это можетъ быть при формулѣ I, такъ какъ въ формулѣ II углеродный атомъ 4 асимметриченъ, какъ и въ самомъ терпинеолѣ. Послѣдняя относится къ оптически дѣятельному лимонену, содержащемуся въ безчисленномъ количествѣ эфирныхъ маселъ и сортовъ терпентина. Онъ обладаетъ пріятнымъ запахомъ лимоновъ. Его структура видна съ одной стороны потому, что онъ получается также изъ терпинеоля отщепленіемъ воды при помощи кислаго сѣрнокислаго калія, а съ другой стороны, присоединяя 2HBr, даетъ тотъ же самый дибромментолъ, который получается и изъ терпина при замѣщеніи гидроксила бромомъ:

CH_3 — $C\cdot OH$ — (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2) — CH — $C\cdot OH$ — CH_3 CH_3 ⟶ CH_3 — $C\cdot Br$ — (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2) — CH — $C\cdot Br$ — CH_3 CH_3 ⟵ CH_3 — $C + {Br \atop H}$ — (H_2C, CH, H_2C, CH_2) — CH — ${+}{Br \atop H}$ C — CH_2 CH_3

терпинъ — лимоненъ

При смѣшиваніи равныхъ вѣсовыхъ частей d- и l-лимоненовъ получается дипентенъ, который также находится въ терпентинномъ маслѣ. Онъ образуетъ, какъ и лимонены, прекрасно кристаллизующіяся тетрабромистыя производныя, чѣмъ доказывается присутствіе двухъ двойныхъ связей въ его молекулѣ.

Важный относящійся сюда кетонъ представляетъ собою карвонъ $C_{10}H_{14}O$. Онъ образуетъ главную составную часть тминнаго масла и обладаетъ характернымъ запахомъ послѣдняго; точка кипѣнія его 228°. Онъ стоитъ въ близкомъ родствѣ съ карвакролемъ,

CH_3 — C — (HC, $C\cdot OH$, HC, CH) — C — CH — CH_3 CH_3 ⟵ CH_3 — C — (HC, CO, H_2C, CH_2) — CH — C — CH_2 CH_3

Карвакролъ. — Карвонъ.

который получается изъ него нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали. Карвакроль содержитъ гидроксильную группу у углероднаго атома 2, такъ какъ при нагрѣваніи съ P_2O_5 отщепляетъ пропиленъ и даетъ ортокрезолъ. Поэтому положеніе карбонильной группы въ карвонѣ должно быть тоже на мѣстѣ 2.

Что карвонъ представляетъ собою кетонъ, видно по образованію имъ оксима (карвоксимъ).

Карвоксимъ получается также при присоединеніи къ лимонену хлористаго нитрозила и при послѣдующемъ отщепленіи HCl:

```
         CH3                     CH3                        CH3
          |                       |                          |
          C                      C·Cl                        C
        //  \                   /    \                     //  \
    H2C      CH           H2C        C=NOH            HC        C=NOH
     |       |   + NOCl     |         |       - HCl    |          |
    H2C      CH2          H2C        CH2             H2C        CH2
        \   /                 \    /                     \    /
         CH                     CH                         CH
          |                      |                          |
          C                      C                          C
        //  \                  //  \                      //  \
      CH2   CH3              CH2   CH3                  CH2   CH3
```

Лимоненъ   Нитрозохлоридъ лимонена.   Карвоксимъ.

Отсюда видно, что въ карвонѣ существуетъ двойная связь $\Delta^{8,9}$. Для второй двойной связи этотъ способъ образованія предоставляетъ еще выборъ между Δ^{6} или $\Delta^{1,7}$. Такъ какъ при образованіи терпинеоля изъ терпина образуется двойная связь между двумя углеродными атомами кольца, то она является вѣроятной и здѣсь. Что вышеприведенная формула карвона вѣрна, можетъ быть доказано помимо того совершенно точно прямымъ разложеніемъ молекулы, о чемъ мы не можемъ здѣсь говорить болѣе подробно.

Полициклическіе терпены.

372. Существуетъ нѣсколько углеводородовъ $C_{10}H_{16}$, въ которыхъ можно допустить одну только двойную связь, такъ какъ они могутъ присоединятъ только двѣ одноатомныхъ группы или два одновалентныхъ атома. Такъ какъ они отличаются отъ насыщеннаго циклическаго ментана $C_{10}H_{20}$ на четыре атома водорода, то необходимо допустить присутствіе въ ихъ молекулѣ еще второй кольцевой связи. И эти соединенія, и ихъ производныя стоятъ въ близкомъ родствѣ съ цимоломъ; по большей части они способны переходить или въ этотъ углеводородъ или его производныя. Опытъ показалъ, что эта вторая кольцевая связь можетъ осуществляться тремя способами, какъ это показываютъ слѣдующія формулы:

CH_3
C
H_2C CH_2
$CH_3—C—CH_3$
H_2C CH
CH

Каранъ.

CH_3
C
H_2C CH
$CH_3—C—CH_3$
H_2C CH_2
CH

Пинанъ.

CH_3
C
H_2C CH_2
$CH_3 \cdot C \cdot CH_3$
H_2C CH_2
CH

Камфанъ.

Третичный атомъ углерода изопропильной группы въ кольцевой (или „мостовой“) связи образуетъ въ каранѣ три-, въ пинанѣ тетра- и въ камфанѣ—пентаметиленное кольцо. Разсмотримъ по порядку нѣсколько представителей этихъ трехъ группъ.

Самъ каранъ неизвѣстенъ; напротивъ извѣстенъ предѣльный кетонъ каронъ:

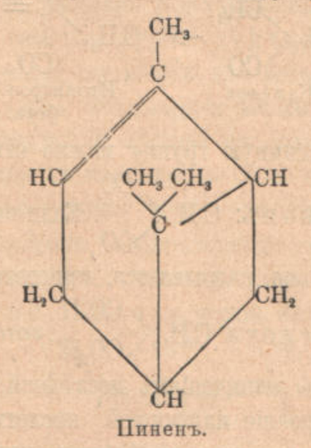
CH_3
CH
H_2C CO
H_2C CH
CH—C$<^{CH_3}_{CH_3}$

Каронъ.

Это не естественный продуктъ. Строеніе его устанавливается на томъ основаніи, что онъ превращается какъ въ производныя p-цимола (разрывъ триметиленной связи 3,8), такъ и въ производныя метацимола (разрывъ связи 4,8).

Важнѣйшимъ представителемъ въ группѣ пинана является пиненъ $C_{10}H_{16}$. Онъ образуетъ главную составную часть терпентиннаго масла и вслѣдствіе этого очень важенъ въ техническомъ отношеніи. Онъ оптически дѣятеленъ и извѣстенъ въ видѣ право-лѣвовращающихъ, а также и въ видѣ недѣятельной формы; кипитъ при 156°. Что онъ содержитъ одну двойную связь, доказывается способностью его присоединять соляную кислоту. Если пропускать сухой хлористый водородъ въ охлажденное терпентинное масло, то выдѣляется соединеніе $C_{10}H_{16}\cdot HCl$, получившее названіе искусственной камфоры, такъ какъ оно и по внѣшнему виду и по запаху похоже на камфору. Пиненъ легко присоединяетъ также и хлористый нитрозилъ.

Теперь пинену вообще приписываютъ структуру:



Пиненъ.

Присутствіе тетраметиленнаго кольца допускается между прочимъ на томъ основаніи, что при этомъ допущеніи легче всего объяснить себѣ строеніе нѣкоторыхъ продуктовъ окисленія пинена, какъ пиноновая и пиновая кислоты.

373. Въ группѣ камфана на первомъ планѣ по представляемому ею интересу стоитъ камфора $C_{10}H_{16}O$. Едва ли есть какое нибудь-другое органическое вещество, которое изслѣдовалось бы такъ много и всесторонне. Обыкновенная правовращающая камфора (японская камфора) получается перегонкой древесины камфорнаго дерева въ струѣ водяного пара. Она представляетъ бѣлую мягкую кристаллическую массу, возгоняющуюся уже при обыкновенной температурѣ и обладающую своеобразнымъ запахомъ. Она плавится при 178,7° и кипитъ при 209,1°.

„Камфорный запахъ" свойственен многимъ соединеніямъ, въ частицѣ углерода которыхъ замѣщены всѣ водороды. Зависимость между запахомъ и химическимъ строеніемъ пока еще мало выяснена. Часто наблюдали, что соединенія съ двойной связью имѣли пріятный запахъ, съ тройной связью—непріятный.

Камфора представляетъ собой предѣльный кетонъ (такъ какъ онъ не въ состояніи давать продуктовъ присоединенія) и образуетъ оксимъ. При возстановленіи она переходитъ во вторичный спиртъ, борнеолъ или борнистую камфору.

$$\underset{\text{Камфора}}{C_9H_{16}\cdot CO} + 2H = \underset{\text{Борнеолъ.}}{C_9H_{16}\cdot CHOH.}$$

Вмѣстѣ съ карбонильной группой молекула камфоры содержитъ одну метиленную группу. Какъ было уже показано въ п. **213**, въ группѣ $—CH_2\cdot CO—$ водородъ легко замѣщается группой оксима при обработкѣ амилнитритомъ и алкоголятомъ натрія. При этомъ получается въ данномъ случаѣ изонитрозокамфора (точка плавл. 153°)

$$\underset{\text{Камфора}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right.} \rightarrow \underset{\text{Изонитрозокамфора.}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C=NOH \\ | \\ CO \end{array}\right.}.$$

Изъ послѣдней оксимную группу можно отнять, при чемъ получается камфорный хинонъ: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}\right.$. Если послѣдній обработать перекисью водорода, то кольцо разрывается, присоединяется 2OH и получается камфорная кислота $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO_2H \\ CO_2H \end{array}\right.$, которая можетъ быть получена и прямо изъ камфоры кипяченіемъ послѣдней съ азотной кислотой. Отсюда ясно, что, зная строеніе камфорной кислоты, мы будемъ знать и строеніе камфоры. Обыкновенная камфорная кислота вращаетъ вправо; она плавится при 187°. Извѣстны четыре оптически дѣятельныхъ камфорныхъ кислоты, именно право- и лѣвовращающія, и кромѣ того право- и лѣвовращающія изокамфорныя кислоты, имѣющія то же строеніе, что и сама камфорная кислота. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ камфорной кислоты должны существовать два неравноцѣнныхъ асимметричныхъ углеродныхъ атома (**191**).

При энергичномъ окисленіи камфорной кислоты получается трехосновная оптически дѣятельная камфороновая кислота, строеніе которой можетъ быть твердо установлено какъ разложеніемъ, такъ и синтезомъ ея. Если ее подвергнуть сухой перегонкѣ, то она расщепляется на триметилянтарную, изомасляную, угольную кислоту и углеродъ, что видно изъ слѣдующей формулы:

$$(CH_3)_2=C\cdot CO_2H \quad (CH_3)_2=C\cdot CO_2H \quad (CH_3)_2=C\cdot CO_2H +$$

$$CH_3\cdot C\cdot CO_2H = CH_3\cdot \underset{H}{C}\cdot CO_2H \text{ и } = CH_3\cdot CH\cdot CO_2H .$$

$$CH_2\cdot CO_2H \quad + C + H_2 + CO_2 \quad CH_3 + CO_2$$

Камфороновая кисл.

Синтезъ ея приводитъ къ той же самой структурной формулѣ. На этомъ основанiи мы можемъ составить формулу камфорной кислоты, которая лучше всего объясняетъ ея свойства:

```
CO2H    CO2H          CH2 ——— CH — CO2H      CH2 ——— CH ——— CH2
|        |            |        |             |        |        |
|  CH3 — C — CH3.     |   CH3·C·CH3          |   CH3·C·CH3     |  .
|        |            |        |             |        |        |
CH2 ——— C ——— CO2H    CH2 ——— C ——— CO2H     CH2 ——— C ——— CO
         CH3                   CH3                    CH3
```

Камфороновая кисл. Камфорная кисл. Камфора.

На основанiи этихъ свойствъ и останавливаются на вышеприведенной формулѣ камфоры (выставленной Бредтомъ). Какъ видно по этой формулѣ, молекула камфоры содержитъ два неравноцѣнныхъ и асимметричныхъ углеродныхъ атома, показанныя косымъ шрифтомъ.

Положенiе карбонильной группы въ камфорѣ опредѣляется по ея способности превращаться въ карвакроль подъ дѣйствiемъ iода; въ этомъ соединенiи гидроксильная группа стоитъ въ ортоположенiи къ метилу (см. выше). Если въ борнеолѣ, содержащемъ группу CHOH на мѣстѣ карбонильной группы камфоры, замѣстить гидроксильную группу iодомъ, то полученный iодистый борнилъ можно возстановить въ камфанъ:

```
CH2 ——— CH ——— CH2
|        |        |
|   CH3·C·CH3     |
|        |        |
CH2 ——— C ——— CH2
         CH3
```

Камфанъ.

Но при переходѣ CO въ CH_2 оба асимметричныхъ атома камфоры исчезаютъ. И дѣйствительно камфанъ оптически недѣятеленъ.

Формула камфоры содержитъ изопропильную группу, что подтверждается и легкимъ переходомъ камфоры въ цимолъ при нагрѣванiи ея сѣрнистымъ фосфоромъ.

Въ заключенiе нужно еще упомянуть, что Комппа удалось произвести полный синтезъ камфорной кислоты, послѣ котораго вышеприведенная формула ея, какъ и самой камфоры, должна считаться окончательно доказанной.

Бензольныя ядра, связанныя между собою при помощи углерода.

Простѣйшимъ случаемъ этого рода является тотъ, когда два бензольныхъ ядра непосредственно связаны между собой. Сюда включаются всѣ такія тѣла, въ которыхъ соединенiе бензольныхъ ядеръ происходитъ при помощи одного или нѣсколькихъ углеродныхъ атомовъ. Нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ мы разсмотримъ здѣсь ближе.

Дифенилъ $C_6H_5 \cdot C_6H_5$

374. можетъ быть полученъ синтезомъ Фиттига изъ бромбензола и натрія. Другая реакція, по которой получаются производныя дифенила, именно перегруппировка гидразобензола въ бензидинъ нами уже изучена (**301**). Если отнять амидогруппы послѣдняго діазотированіемъ, то получается дифенилъ. Тутъ мы видимъ указаніе на строеніе бензидина. Простѣйшій способъ полученія дифенила состоитъ въ нагрѣваніи іодбензола съ мелко раздробленной мѣдью до 220°. Другой способъ указанъ въ п. **313**,6. При окисленіи дифенилъ даетъ бензойную кислоту, что, такъ же какъ и его полученіе синтезомъ Фиттига, даетъ указаніе о его строеніи.

Количество возможныхъ продуктовъ замѣщенія дифенила конечно гораздо больше, чѣмъ количество ихъ для бензола. Однозамѣщенный продуктъ можетъ имѣть три изомерныхъ формы, смотря по тому, стоитъ ли группа замѣщенія въ орто-, мета- или параположеніи по отношенію къ мѣсту связи обоихъ бензольныхъ ядеръ; въ двузамѣщенномъ производномъ группы замѣщенія могутъ быть или обѣ въ одномъ ядрѣ, или въ разныхъ и т. д.

Бензидинъ имѣетъ техническое значеніе, потому что изъ него производятся многіе азопигменты.

Дифенилметанъ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

375. можетъ быть полученъ дѣйствіемъ хлористаго бензила $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ на бензолъ въ присутствіи хлорнаго алюминія; вмѣсто перваго можно также примѣнять хлористый метиленъ CH_2Cl_2. Его гомологи получаются дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты на альдегиды или кетоны въ присутствіи бензола; такъ изъ ацетальдегида получается дифенилметанъ:

$$CH_3 \cdot C\frac{H}{O} + \frac{H\,C_6H_5}{H\,C_6H_5} = CH_3 \cdot C \overset{H}{\Big\langle}{}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O.$$

Дифенилметанъ

Такъ какъ при этихъ синтезахъ вмѣсто самого бензола можно брать и его производныя, то этимъ путемъ можно получить многочисленные дериваты дифенилметана.

Дифенилметанъ—кристаллическое тѣло, плавится уже при 26° и кипитъ при 262°, пахнетъ апельсинной коркой. При окисленіи хромовой кислотой онъ превращается въ бензофенонъ (**310**).

Дифенилметанъ, въ которомъ бензольныя ядра связаны между собой,—флуоренъ $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$. Онъ получается при пропусканіи паровъ дифенилметана черезъ раскаленную трубку. Изъ спирта кристаллизуется въ флуоресцирующихъ листочкахъ. Этому обстоятельству онъ и обязанъ своимъ названіемъ. Съ пикриновой кислотой онъ образуетъ соединеніе, кристаллизующееся въ красныхъ иглахъ.

Структура флуорена устанавливается на основаніи слѣдующихъ фактовъ: при окисленіи получается *дифениленкетонъ* (флуоренонъ), который изображается формулой: $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$, такъ какъ его можно получить при перегонкѣ дифеновокислаго кальція:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot COO \\ | \\ C_6H_4 \quad COO \end{matrix} \Big\} Ca.$$

Дифеновая кислота съ своей стороны получается при бензидинной перегруппировкѣ m-гидразобензойной кислоты и послѣдующимъ отнятіемъ амидныхъ группъ:

$$C_6H_4(CO_2H)-NH-NH-C_6H_4(CO_2H) = H_2N-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-NH_2.$$

Отсюда прежде всего слѣдуетъ, что карбонильная группа дифенилкетона стоитъ въ ортоположеніи къ мѣсту связи обоихъ бензольныхъ ядеръ, на основаніи чего для флуоренона слѣдуетъ структура I, а для флуорена—II:

I — (два бензольныхъ кольца, связанныхъ между собой и черезъ группу CO)

II — (два бензольныхъ кольца, связанныхъ между собой и черезъ группу CH_2)

Далѣе онѣ бу... подтверждены тѣмъ, что флуоренъ при еще болѣе сильномъ окисленіи даетъ только фталевую кислоту. Водородъ его группы CH_2 способенъ замѣщаться каліемъ.

При окисленіи флуорена окисью свинца при 310—360° получается дибифениленэтенъ (точка плавленія 188°):

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix},$$

окрашенный въ яркокрасный цвѣтъ; см. п. 272.

Трифенилметанъ

376. получается при дѣйствіи хлорнаго алюминія на хлористый бензилиденъ и бензолъ, затѣмъ изъ смѣси бензойнаго альдегида и бензола при дѣйствіи на нее водоотнимающихъ средствъ (хлористый цинкъ), или изъ хлороформа, бензола и $AlCl_3$. Онъ образуетъ прекрасные безцвѣтные листочки съ точкой плавленія 93° и точкой кипѣнія 359°.

Многіе важные пигменты, розанилины, суть производныя этого углеводорода.

Для ихъ полученія исходятъ не изъ самого трифенилметана, но изъ болѣе простыхъ соединеній, которыя при конденсаціи или окисленіи переходятъ въ производныя трифенилметана. При этомъ образованіе красильныхъ пигментовъ, какъ это видно изъ слѣдующаго примѣра образованія малахитовой зелени, протекаетъ черезъ три фазы.

При нагрѣваніи бензойнаго альдегида съ диметиланилиномъ и хлористымъ цинкомъ получается тетраметилдіамидотрифенилметанъ:

$$C_6H_5C\frac{H}{O} + \frac{H}{H}\Big\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_5C\overset{H}{\Big\langle}\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Это соединеніе носитъ также названіе лейкоснованія малахитовой зелени. „Углеродный атомъ метана" въ трифенилметанѣ получается, слѣдовательно, изъ углероднаго атома альдегидной группы. При окисленіи (PbO_2 и растворъ сѣрной кислоты) получается соотвѣтствующій карбинолъ: $C_6H_5\underset{OH}{\underset{|}{C}}:[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, который также какъ и лейкосоединеніе, изъ котораго онъ получается, представляетъ собою безцвѣтное кристаллическое тѣло. Какъ аминное основаніе, онъ способенъ къ образованію солей; дѣйствительно, онъ растворяется въ кислотахъ и при этомъ получаются безцвѣтныя соли аминовъ. Если же ихъ растворъ нагрѣть, то происходитъ отщепленіе воды и при этомъ получается яркозеленый пигментъ, двойная соль котораго съ хлористымъ цинкомъ или его щавелевая соль извѣстна въ продажѣ подъ названіемъ малахитовой зелени. Это отщепленіе воды можно объяснить различнымъ образомъ. Обыкновенно полагаютъ, что оно протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

$$C_6H_5\cdot\underset{\boxed{OH}}{\underset{|}{C}}\Big\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2HCl\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\boxed{H}Cl\end{matrix} - H_2O = C_6H_5\cdot C\Big\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2HCl\\ =\!\langle C_6H_4\rangle\!=\underset{Cl}{\underset{|}{N}}(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Согласно этому допущенію въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ процессомъ, аналогичнымъ образованію хинона изъ гидрохинона, когда безцвѣтный гидрохинонъ превращается въ ярко-желтый хинонъ.

Этотъ переходъ въ „хиноидную" форму можетъ быть использованъ и во многихъ другихъ случаяхъ для объясненія образованія окрашенныхъ веществъ, какъ напр., при переходѣ безцвѣтнаго фенолфталеина (**337**) въ его красныя металлическія соединенія.

Беритсенъ доказалъ, что этотъ индикаторъ въ безцвѣтномъ состояніи представляетъ собою лактонъ I:

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}, \\ \quad\diagdown\quad\diagup O \\ \qquad CO \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{l} C_6H_4-C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4=O}. \\ | \\ COOM \end{array}$$

и что его красныя соли II представляютъ собою соединенія карбоксильной кислоты съ хиноидной группой.

Когда изъ этихъ соединеній фенолфталеинъ выдѣляется въ свободномъ видѣ кислотами, то онъ (какъ псевдокислота) снова переходитъ въ безцвѣтную форму лактона; такой же переходъ предполагаютъ и здѣсь.

Хиноидная группа: $C_6H_4:O$ обладаетъ очень сильными хромофорными свойствами.

Изъ довольно многочисленныхъ примѣровъ, относящихся сюда, можно упомянуть о нитрофенолахъ. Эти соединенія, какъ и ихъ эфиры, въ совершенно чистомъ состояніи безцвѣтны. Однако ихъ соли сильно окрашены; удалось также получить эфиры нитрофеноловъ, которые также сильно окрашены и при помощи различныхъ реакцій могутъ быть переведены въ безцвѣтные эфиры, имѣющіе тотъ же молекулярный вѣсъ. Изомерія этихъ безцвѣтныхъ и окрашенныхъ дериватовъ объясняется тѣмъ, что для первыхъ допускаютъ нормальное строеніе $C_6H_4\cdot NO_2\cdot OR$, а для вторыхъ —хиноидное строеніе $C_6H_4{<}^{NO\cdot OR}_{O}$. По этому допущенію нитрофенолы являются псевдокислотами, aci-форма которыхъ—хиноидъ.

Кромѣ того Байеръ показалъ, что окраска не всегда зависитъ отъ хиноидной группировки; сильно окрашенныя кислотныя соли тріанизилкарбинола $(CH_3O\cdot C_6H_4)_3\cdot COH$, а также другихъ подобныхъ соединеній безъ сомнѣнія не хиноидной природы; причину этой окраски, вѣроятно, нужно искать въ измѣненіи состоянія ихъ молекулъ, котораго еще не удалось опредѣлить. Байеръ называетъ это явленіе галохроміей.

Слѣдовательно, три фазы, различаемыя при полученіи пигментовъ, суть:

I. Образованіе лейкооснованія, производное $H\cdot(C_6H_4\cdot NH_2)_3$;

II. образованіе пигментнаго основанія, производное $HO\cdot C(C_6H_4NH_2)_3$;

III. образованіе самого пигмента, производное $C{<}^{(C_6H_4NH_2HX)_2}_{C_6H_4-NH_2X}$.

Пигменты возстановленіемъ можно снова перевести въ лейкооснованія. Для этого нужны два атома водорода.

У кристаллическаго фіолета (гексаметилтріамидотрифенилметанъ) очень ясно проявляется свойство, которое мы можемъ наблюдать и у другихъ основныхъ веществъ. Именно, если къ растворенной соли этого основанія (съ 1 эквивалентомъ кислоты) прибавить эквивалентное количество ѣдкой щелочи, то жидкость сначала окрашивается, даетъ сильную щелочную реакцію и проводитъ электрическій токъ; но постепенно она обезцвѣчивается, не даетъ въ концѣ концовъ щелочной реакціи и ея электропроводность понижается до электропроводности образовавшейся щелочной соли. Жидкость содержитъ только пигментное основаніе. Это отношеніе совершенно аналогично отношенію кислотъ, превращающихся въ псевдокислоты. Поэтому пигментныя основанія должны разсматриваться, какъ псевдооснова-

нія. Тотчасъ же послѣ прибавленія эквивалентнаго количества NaOH къ кристаллическому фіолету мы имѣемъ въ растворѣ дѣйствительное основаніе:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C=\langle\,\rangle=N\!\!<\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ OH\end{matrix},$$

которое, однако, (при 25°) по прошествіи нѣсколькихъ часовъ переходитъ въ пигментное основаніе (псевдооснованіе):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ OH\end{matrix}.$$

Гантшъ показалъ, что кромѣ принадлежащихъ сюда основныхъ веществъ и другія вещества съ основными свойствами могутъ характеризоваться, какъ псевдооснованія.

Для образованія парарозанилина смѣсь р-толуидина (1 мол.) съ анилиномъ (2 мол.) окисляется при помощи нитробензола. Метилъ толуидина даетъ при этомъ „углеродный атомъ метана" въ трифенилметанѣ:

$$CH_3\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot NH_2\end{matrix} + 3\,O = \begin{matrix}HO \\ \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Это пигментное основаніе даетъ съ кислотами красный пигментъ; щелочами снова выдѣляется изъ этихъ соединеній. При возстановленіи цинковой пылью и соляной кислотой оно переходитъ въ паралейканилинъ $HC(C_6H_4NH_2)_3$, безцвѣтное кристаллическое основаніе съ точк. плавл. 148°, которое при окисленіи снова переходитъ въ пигментное основаніе. Структура паралейканилина доказывается уничтоженіемъ амидогруппъ при помощи діазотированія, при чемъ получается трифенилметанъ. Наоборотъ, нитрированіемъ трифенилметана и послѣдующимъ возстановленіемъ полученнаго тринитропроизводнаго мы снова приходимъ къ паралейканилину. При окисленіи послѣдняго получается тріамидотрифенилкарбинолъ, который при обработкѣ кислотами отщепляетъ воду (точно такъ же, какъ и малахитовая зелень) и даетъ пигментъ

$$\underset{OH}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2HCl\end{matrix} - H_2O = C\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4{=}NH_2Cl\end{matrix}.$$

Другой важный пигментъ изъ трифенилметана представляетъ собою розанилинъ, который получается совершенно аналогично при окисленіи смѣси молекулярныхъ количествъ анилина, о-толуидина и р-толуидина, при чемъ „углеродный атомъ метана" получается отъ р-толуидина:

$$\underset{\text{р-толуидинъ}}{H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3} + \underset{\text{о-толуидинъ}}{C_6H_4(CH_3)NH_2} + C_6H_5\cdot NH_2 + 3\,O = HO\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_3\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ NH_2\end{matrix} \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Въ качествѣ окислителя примѣняется нитробензолъ.

Солянокислая соль основанія розанилина съ одним ъ эквивалентомъ кислоты представляетъ собою фуксинъ, состоящій въ твердомъ видѣ изъ великолѣпныхъ зеленыхъ съ металлическимъ блескомъ кристалловъ, но растворяющійся въ водѣ съ яркокраснымъ цвѣтомъ.

Цвѣтъ фуксинныхъ растворовъ обусловливается одноатомнымъ катіономъ $(C_{16}H_{18}N_3)$, такъ какъ такой растворъ іонизируется почти нацѣло, ибо его молекулярная электропроводность возрастаетъ при дальнѣйшемъ разбавленіи только очень слабо. Точно такъ же растворы всѣхъ фуксиновыхъ солей (хлористыхъ, бромистыхъ, сѣрнокислыхъ и т. д.) при одинаковомъ молекулярномъ разбавленіи раствора имѣютъ одинъ и тотъ же спектръ поглощенія, что указываетъ на одну общую всѣмъ составную часть (катіонъ).

Въ большомъ количествѣ соляной кислоты фуксинъ растворяется почти безъ цвѣта, такъ какъ соли розанилина съ тремя эквивалентами кислоты окрашены въ желтый цвѣтъ; красный одноатомный катіонъ переходитъ въ желтый трехатомный. Однако эти соли легко подвергаются гидролитической диссоціаціи, такъ какъ при вливаніи этого солянокислаго раствора въ воду снова получается красное окрашиваніе.

Существуетъ большое количество производныхъ парарозанилина и розанилина, въ которыхъ водородные атомы амидныхъ группъ замѣщены алкильными группами. Все это красильные пигменты. Чѣмъ больше метильныхъ группъ они содержатъ, тѣмъ болѣе фіолетовый оттѣнокъ пріобрѣтаетъ пигментъ (**333**). Пентаметилпарарозанилинъ извѣстенъ въ продажѣ подъ названіемъ метилфіолета. Если же въ каждой амидогруппѣ розанилина атомъ водорода замѣщенъ фениломъ, то получается чисто голубой пигментъ, анилиновый голубой.

Метилфіолетъ получаютъ окисленіемъ диметиланилина хлорноватокаліевой солью и хлорной мѣдью, при чемъ одна изъ метильныхъ группъ даетъ „метанный атомъ углерода“.

Голубой анилиновый пигментъ (хлористый трифенилрозанилинъ) получается при нагрѣваніи розанилина съ анилиномъ и слабой кислотой (напр., бензойной). Амидогруппы розанилина замѣщаются при этомъ анилидными, тогда какъ освобождающійся аммiакъ связывается кислотой. Этотъ процессъ совершенно аналогиченъ образованію дифениламина изъ солянокислаго анилина и анилина (**294**).

377. Извѣстны также пигменты, которые получаются изъ гидроксильныхъ производныхъ трифенилметана; однако они имѣютъ меньшее значеніе, такъ какъ фиксируются гораздо труднѣе. При діазотированіи розанилина получается, напр., *розоловая кислота* $C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$.

Малахитовая зелень такъ же, какъ парарозанилиновые и разанилиловые пигменты, окрашиваютъ шерсть и шелкъ непосредственно, а хлопчатобумажныя ткани—только по протравѣ.

Въ п. **331** было сказано, что фиксированіе пигментовъ на растительныхъ или животныхъ волокнахъ должно разсматриваться, какъ химическое соединеніе волокна съ пигментомъ, аналогичное образованію соли. Здѣсь мы должны дать одно доказательство этого положенія. Пигментное основаніе розанилина безцвѣтно; однако, если въ безцвѣтный растворъ этого основанія опустить шелкъ или шерсть, то онъ окрасится точно такъ же, какъ окрасился бы отъ прибавленія кислоты. Это свойство можетъ быть объяснено только допущеніемъ, что въ волокнахъ находится вещество, дающее съ безцвѣтнымъ основаніемъ особый родъ соли.

Другими пигментами, родственными трифенилметану, являются уже упомянутые фталеины (**337**).

Гомбергъ изслѣдовалъ дѣйствіе цинка на бензольный растворъ трифенилхлорметана; при этомъ получается $ZnCl_2$ и въ растворѣ оказывается соединеніе, которое можно осадить ацетономъ или этиловымъ эфиромъ муравьиной кислоты. Это тѣло разсматриваютъ, какъ трифенилметилъ $(C_6H_5)_3 \cdot C$; онъ былъ бы первымъ примѣромъ вещества съ трехвалентнымъ атомомъ углерода. Трифенилметилъ обладаетъ очень сильной способностью присоединенія; на воздухѣ онъ сейчасъ же присоединяетъ кислородъ и переходитъ въ перекись $(C_6H_5)_3CO—OC(C_6H_5)_3$. Растворъ іода моментально обезцвѣчивается съ образованіемъ іодистаго трифенилметила. Съ эфиромъ онъ образуетъ кристаллическое соединеніе состава $2(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)_2O$, въ которомъ атомъ кислорода долженъ разсматриваться, какъ четырехвалентный. Со многими другими соединеніями онъ также даетъ продукты присоединенія.

Молекулярный вѣсъ соединенія былъ опредѣленъ кріоскопическимъ путемъ и найденъ вдвое большимъ. Поскольку это можетъ быть приписано ассоціаціи молекулъ трифенилметила, часто встрѣчаемой у непредѣльныхъ веществъ, возможность димолекулярной формулы $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$, по которой соединеніе должно быть гексафенилэтаномъ, не можетъ отрицаться. У этого интереснаго соединенія мы стоимъ передъ слѣдующей дилеммой: или мы должны разсматривать его, какъ трифенилметилъ и тогда допустить существованіе трехвалентнаго углероднаго атома, или это гексафенилэтанъ, у котораго наблюдаются только ему одному присущія чрезвычайно легкія окисляемость и расщепленіе молекулы. Какое изъ этихъ двухъ положеній слѣдуетъ выбрать, мы не можемъ пока сказать. Слѣдуетъ еще упомянуть, что для трифенилметила тоже предложены хиноидныя формулы.

Дибензилъ.

378. Дибензилъ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ натрія на хлористый бензилъ:

$$C_6H_5 \cdot CH_2|\overline{Cl + Na_2 + Cl}|H_2C \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 2NaCl.$$

Его можно значитъ назвать также ***симметричнымъ дифенилэтаномъ***; плавится онъ при 52^0.

Симметричный дифенилэтиленъ $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6O_5$ (точка плавленія 125^0) называется обыкновенно стилбеномъ. Его можно получить различными способами. Своеобразно его образованіе при нагрѣваніи воднаго раствора нат-

рiйфенилнитрометана, который при этомъ цѣликомъ расщепляется на стилбенъ и азотистокислый натрiй:

$$2C_6H_5\cdot CH:NO\cdot ONa = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 + 2NaNO_2 .$$

Присоединенiемъ брома и послѣдующимъ отщепленiемъ 2HBr изъ стилбена получается т о л а н ъ $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot C_6H_5$, который при осторожномъ возстановленiи снова можетъ быть превращенъ въ стилбенъ.

p-дiамидостилбенъ $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH = CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ получается изъ парахлористаго нитробензола $ClH_2C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ дѣйствiемъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали, при чемъ получающiйся сначала p-динитростилбенъ переходитъ при возстановленiи въ дiамидосоединенiе. Онъ представляетъ собой исходный матерiалъ для полученiя пигментовъ.

379. Производныя дибензила получаются конденсацiей двухъ молекулъ бензойнаго альдегида подъ дѣйствiемъ цiанистаго калiя; такъ получается б е н з о и н ъ:

$$C_6H_5\cdot C\begin{matrix} H \rightarrow O \\ O + H \end{matrix}C\cdot C_6H_5 = \underset{\text{бензоинъ}}{C_6H_5\cdot CO\cdot CHOH\cdot C_6H_5} .$$

Онъ обладаетъ свойствами кетоноспирта, такъ какъ, присоединяя два атома водорода, переходитъ въ двухатомный спиртъ, г и д р о б е н з о и н ъ $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C_6H_5$, тогда какъ при окисленiи его получается б е н з и л ъ, дикетонъ, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. Въ бензоинѣ находится характерный для сахаровъ комплексъ —CHOH—CO— (**216**), и дѣйствительно мы встрѣчаемъ у этого соединенiя способность къ характернымъ реакцiямъ сахаровъ; такъ онъ возстановляетъ щелочной растворъ мѣди и образуетъ озазонъ.

Бензилъ представляетъ собой желтое кристаллическое тѣло; какъ дикетонъ онъ соединяется съ двумя молекулами гидроксиламина въ дiоксимъ.

При нагрѣванiи со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали бензоилъ присоединяетъ 1 мол. H_2O и при этомъ претерпѣваетъ интрамолекулярную перегруппировку, которая имѣетъ сходство съ образованiемъ пинаколина изъ пинакона (**156**). Получается бензиловая кислота:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot \overset{\curvearrowright}{CO}\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ +\quad H\ \ OH \end{matrix} = \underset{\text{Бензиловая кисл.}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}} .$$

Соединенныя бензольныя кольца.

Въ введенiи къ этой части (**269**) соединенныя кольцевыя системы были опредѣлены. Подъ ними понимаютъ соединенiя съ нѣсколькими бензольными ядрами, у которыхъ нѣкоторые атомы углерода общи. Такiя соединенiя находятся во фракцiяхъ каменноугольной смолы, кипящихъ при высокой температурѣ (**277**).

Вторая и третья фракціи, карболовое масло и креозотное масло содержатъ наряду съ фенолами, главнымъ образомъ, **нафталинъ**. Антраценовое масло содержитъ **антраценъ**, **фенантренъ** и еще нѣкоторые другіе углеводороды. Здѣсь могутъ быть разсмотрѣны только три названныхъ соединенія.

I. Нафталинъ $C_{10}H_8$

380. находится въ большихъ количествахъ въ каменноугольной смолѣ и легко можетъ быть добытъ изъ нея въ чистомъ состояніи. Кристаллы сырого нафталина, которые выдѣляются при охлажденіи погона, полученнаго между 170^0 и 230^0 сначала отпрессовываются для удаленія жидкихъ примѣсей и затѣмъ нагрѣваются съ небольшимъ количествомъ концентрированной сѣрной кислоты для превращенія примѣсей другого рода въ нелетучія сульфокислоты. Затѣмъ нафталинъ отгоняется въ струѣ водяного пара или возгоняется.

Онъ кристаллизуется въ блестящихъ листочкахъ, плавящихся при 80^0, и кипитъ при 218^0; нерастворимъ въ водѣ, но легко растворимъ въ горячемъ спиртѣ и эфирѣ; въ холодномъ спиртѣ растворяется очень плохо; обладаетъ очень характернымъ запахомъ и, не смотря на высокую точку кипѣнія, очень летучъ. Нафталинъ всегда находится въ свѣтильномъ газѣ и повышаетъ силу свѣта послѣдняго. Въ техникѣ красильныхъ пигментовъ онъ находитъ широкое примѣненіе. Содержаніе его въ каменноугольной смолѣ объясняется тѣмъ, что громадное количество соединеній, при пропусканіи ихъ паровъ черезъ раскаленныя трубки, даетъ нафталинъ. Аналогичный процессъ идетъ, конечно, въ ретортахъ газовыхъ фабрикъ.

Для нафталина предложена слѣдующая структурная формула (**363**):

H H
H H
H H
H H
(структурная формула нафталина)

Эта формула подтверждается многими синтезами.

Такъ получается гидроксильное производное нафталина (α-нафтолъ) при нагрѣваніи фенилизокротоновой кислоты:

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}OH - H_2O = C_{10}H_7OH.$$

(H, H, H, H, H; CH, CH, CH_2, HO, OC — фенилизокротоновая кислота; OH — α-нафтолъ)

фенилизокротоновая кислота

α-нафтолъ

Нафталинъ обладаетъ вполнѣ характеромъ ароматическаго углеводорода. Такъ при обработкѣ азотной кислотой онъ даетъ нитросоединеніе, при обработкѣ сѣрной кислотой—сульфокислоту; его гидроксильныя соединенія обладаютъ характеромъ феноловъ, амидопроизводныя діазотируются и т. д. Для нафталина, такъ же какъ и для бензола, не удалось найти структурной формулы, удовлетворительной во всѣхъ отношеніяхъ. Формула, аналогичная формулѣ бензола, данной Кекуле,



имѣетъ очень много за себя, но ее очень трудно представить себѣ въ пространствѣ.

Вопросъ о внутреннемъ строеніи бензола и нафталина, а также другихъ соединенныхъ кольцевыхъ системъ не имѣетъ практическаго значенія, такъ какъ всѣ изомеры могутъ быть выражены нижеприведенной упрощенной схемой, при которой внутреннее строеніе совершенно не принимается во вниманіе.

381. Число изомерныхъ продуктовъ замѣщенія для нафталина неизбѣжно гораздо больше, чѣмъ для бензола. Число ихъ совершенно согласуется съ тѣмъ, которое мы должны были ожидать на основаніи данной формулы, и въ этомъ фактѣ послѣднее получаетъ дальнѣйшее подтвержденіе.

При структурѣ

возможны *два* изомерныхъ однозамѣщенныхъ соединенія. Именно, замѣщеніе можетъ происходить у атома углерода, который связанъ непосредственно съ однимъ изъ двухъ общихъ углеродныхъ атомовъ (1, 4, 5 или 8), или на какомъ-нибудь одномъ изъ другихъ, также равноцѣнныхъ между собою. Въ дѣйствительности извѣстны два ряда изомерныхъ однозамѣщенныхъ соединеній; ихъ обозначаютъ α-соединеніями, если замѣщенъ одинъ изъ водородныхъ атомовъ 1, 4, 5 или 8, и β-соединеніями, если замѣщенъ водородъ 2, 3, 6 или 7.

Количество двузамѣщенныхъ производныхъ очень велико. Какъ легко видѣть, при двухъ одинаковыхъ группахъ замѣщенія возможны десять изомеровъ, при двухъ неодинаковыхъ—четырнадцать, которые и могутъ быть дѣйствительно получены.

Конечно, количество изомеровъ съ тремя одинаковыми группами замѣщенія гораздо больше, и еще больше съ тремя неодинаковыми. Положеніе группъ замѣщенія въ настоящее время обозначается по большей части данной въ вышеприведенной схемѣ нумераціей. При замѣщеніи мѣстъ 1, 8 и 4, 5 получаются такъ называемыя *перисоединенія*; они во многихъ отношеніяхъ схожи съ ортосоединеніями. Напр., перинафталиндикарбоновая кислота способна, какъ и ортофталевая, образовывать ангидридъ:

$$C_{10}H_6\begin{cases}-CO_2H\\-CO_2H\end{cases}$$

382. Вслѣдствіе большого количества изомеровъ производныхъ нафталина опредѣленіе положенія группъ во многихъ случаяхъ затруднительно; извѣстны многія производныя, въ которыхъ положеніе группъ замѣщенія является сомнительнымъ до сихъ поръ. Вообще при опредѣленіи положенія группъ въ молекулахъ нафталиновыхъ производныхъ можно руководствоваться правилами, данными для опредѣленія положенія группъ въ производныхъ бензола, переводя соединенія съ неизвѣстнымъ положеніемъ группъ въ такія, для которыхъ положенія эти извѣстны.

Другимъ важнымъ вспомогательнымъ средствомъ для опредѣленія положенія группъ здѣсь является окисленіе, при помощи котораго мы можемъ опредѣлить не только то обстоятельство, что эти группы замѣщенія находятся въ одномъ или въ разныхъ ядрахъ, но можемъ даже составить представленіе объ ихъ взаимномъ положеніи. Предположимъ, напр., что намъ нужно опредѣлить положеніе нитрогруппъ въ динитронафталинѣ. Если такое соединеніе даетъ при окисленіи фталевую кислоту, то мы знаемъ, что обѣ нитрогруппы находятся въ одномъ ядрѣ, именно въ томъ, которое исчезаетъ при окисленіи. Если получается динитрофталевая кислота, то обѣ группы находятся точно такъ же въ одномъ ядрѣ. Опредѣленіе положенія нитрогруппъ въ этой динитрофталевой кислотѣ даетъ въ такомъ случаѣ положеніе ихъ и въ нафталинѣ. Если наконецъ продуктомъ окисленія будетъ мононитрофталевая кислота, то въ каждомъ ядрѣ находится по одной нитрогруппѣ и мѣстоположеніе одной нитрогруппы опредѣляется изслѣдованіемъ этой нитрофталевой кислоты.

Продукты замѣщенія.

383. Гомологи нафталина (метил-, этил- и т. д. соединенія) не имѣютъ большого значенія; ихъ можно получать, какъ по способу Фиттига, такъ и по способу Фриделя и Крафта (**278**, 1 и 2). α-метилнафталинъ—жидкость, кипящая при 240-242°, β-метилнафта-

линъ—твердое тѣло, плавящееся при 32°. При окисленіи они даютъ α- β-нафталинкарбоновыя кислоты, соотвѣтствующія бензойной кислотѣ и дающія при сухой перегонкѣ съ известью нафталинъ.

При дѣйствіи хлора или брома на кипящій нафталинъ получается α-хлор- или бромнафталинъ, галоидъ которыхъ нѣсколько подвижнѣе, чѣмъ галоидъ соотвѣтствующихъ бензольныхъ производныхъ; однако, и эти соединенія остаются неизмѣнными при кипяченіи съ ѣдкими щелочами. То же нужно сказать и о соотвѣтствующихъ β-соединеніяхъ, которыя получаются не непосредственнымъ дѣйствіемъ галоида на нафталинъ, а изъ другихъ β-соединеній (амидо- и сульфопроизводныхъ) по способу, примѣняемому для полученія бензольныхъ производныхъ.

384. Большое значеніе для опредѣленія положенія группъ въ производныхъ нафталина имѣетъ продуктъ дѣйствія концентрированной азотной кислоты на нафталинъ, α-нитронафталинъ. При возстановленіи онъ переходитъ въ нафтиламинъ, который съ своей стороны путемъ діазотированія превращается въ тотъ же самый нафтолъ, который получается изъ фенилизокротоновой кислоты (**380**); поэтому онъ долженъ быть α-соединеніемъ.

Съ опредѣленіемъ положенія нитрогруппы въ этомъ нитронафталинѣ дается и положеніе очень многихъ другихъ группъ замѣщенія, такъ какъ кромѣ гидроксила на мѣсто этой группы можетъ вставать большое количество другихъ группъ или атомовъ. Всѣ эти вещества принадлежатъ къ α-ряду; и всѣ изомеры должны быть, слѣдовательно, β-соединеніями.

α-нитронафталинъ представляетъ собой желтое кристаллическое вещество съ точкой плавленія 61°; изомерное β-соединеніе также желтаго цвѣта и плавится при 79°.

385. Обѣ изомерныхъ моносульфокислоты получаются при нагрѣваніи нафталина съ концентрированной сѣрной кислотой; обѣ кристалличны. Если нагрѣваніе доводить только до 80°, то получается главнымъ образомъ α-кислота; если же повысить температуру до 160°, то главнымъ продуктомъ оказывается β-кислота, такъ какъ α-соединеніе превращается при этой температурѣ въ β-кислоту.

Сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали изъ сульфокислотъ получаются нафтолы $C_{10}H_7OH$, которые аналогичны феноламъ. Они содержатся и въ каменноугольной смолѣ. α-нафтолъ плавится при 95° и кипитъ при 282°; β-нафтолъ плавится при 122° и кипитъ при 288°. Гидроксильная группа нафтоловъ замѣщается легче, чѣмъ гидроксилъ фенола. Нафтолы растворимы въ ѣдкихъ щелочахъ. Водный растворъ α-нафтола даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ фіолетовый хлопьистый осадокъ, а β-нафтолъ окрашивается при этомъ въ зеленый цвѣтъ и происходитъ осажденіе β-динаф-

тола $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Фіолетовый осадокъ, который даетъ α-нафтолъ, вѣроятно, представляетъ собою желѣзное соединеніе α-динафтола.

386. α- и β-нафтиламинъ $C_{10}H_7NH_2$ получаются при возстановленіи соотвѣтствующихъ нитросоединеній, но по большей части получаются нагрѣваніемъ α- и β-нафтоловъ съ солянокислыми амонійноцинковой или аммонійнокальціевой солями. α-нафтиламинъ твердъ, плавится при 50° и обладаетъ запахомъ испражненій; напротивъ β-нафтиламинъ плавится при 112° и почти безъ запаха. Затѣмъ оба изомера отличаются другъ отъ друга тѣмъ, что соли α-соединенія съ хлорнымъ желѣзомъ или другими окислителями даютъ голубой осадокъ, тогда какъ β-соединеніе съ хлорнымъ желѣзомъ не реагируетъ.

Нафтиламины находятъ въ техникѣ широкое примѣненіе для притотовленія конговыхъ и бензопурпуриновыхъ пигментовъ, важныхъ особенно потому, что они красятъ хлопокъ безъ протравы. Называются они „субстантивными пигментами".

Красный конго получается при дѣйствіи нафтиламинсульфоновой кислоты на діазосоединеніе бензидина. Натріевая соль этой кислоты представляетъ собой пигментъ:

$$\underset{\text{бензидинъ}}{H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{хлористый діазоній бензидина}}{ClN_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N_2Cl} +$$

$$+ \underset{\text{нафтиламинсульфоновая кислота}}{2C_{10}H_6\left<\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix}\right.} \rightarrow \underset{\text{красный конго}}{\left.\begin{matrix}NaO_3S\\H_2N\end{matrix}\right>C_{10}H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5\left<\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix}\right.}.$$

Сама кислота голубого цвѣта. Бензопурпурины отличаются отъ краснаго конго только тѣмъ, что каждое изъ обоихъ бензольныхъ ядеръ бензидиннаго остатка содержитъ метильную группу.

387. Здѣсь мы должны упомянуть еще о нѣсколькихъ производныхъ нафталина съ нѣсколькими группами замѣщенія.

Динитро-α-нафтолъ получается дѣйствіемъ азотной кислоты на α-нафтолмоно- или дисульфоновыя кислоты, при чемъ сульфогруппы замѣщаются нитрогруппами. Натріевая соль носитъ названіе желтаго пигмента Марціуса; она окрашиваетъ шерсть и шелкъ безъ протравы въ золотистожелтый цвѣтъ. При нитрированіи α-нафтолтрисульфоновой кислоты получается динитронафтолсульфоновая кислота, каліевая соль которой извѣстна въ продажѣ подъ названіемъ желтой нафталиновой краски; она устойчивѣе по отношенію къ свѣту (не такъ выцвѣтаетъ), чѣмъ пигментъ Марціуса.

Нафтіоновая кислота, 1:4-нафтиламинсульфоновая кислота $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$, представляетъ собою одно изъ наиболѣе извѣстныхъ производныхъ нафталина.

Она представляетъ собою кристаллическое тѣло и плохо растворима въ водѣ; получается сульфурированіемъ α-нафтиламина. Ее готовятъ фаб-

ричнымъ путемъ, какъ исходный матеріалъ, для краснаго конго и другихъ пигментовъ. Растворы ея солей обладаютъ интенсивной красновато-голубой флуоресценціей.

Извѣстны три хинона нафталина:

α β амфи бензохинонъ

α-нафтохинонъ $C_{10}H_6O_2$ получается при окисленіи многихъ α-производныхъ нафталина или двупроизводныхъ (1, 4). По большей части однако его готовятъ окисленіемъ самого нафталина кипящимъ растворомъ хромовой и уксусной кислотъ (способъ образованія, не имѣющій себѣ аналоговъ при полученіи производныхъ бензола). Онъ кристаллизуется изъ спирта въ ярко-желтыхъ иглахъ съ точкой плавленія 125°. При окисленіи онъ даетъ фталевую кислоту, чѣмъ доказывается, что оба кислотныхъ атома связаны съ однимъ и тѣмъ же ядромъ. Затѣмъ онъ реагируетъ съ гидроксиламиномъ, образуя оксимъ. Зная структурную формулу α-нафтохинона, мы можемъ опредѣлить формулы строенія другихъ двупроизводныхъ, такъ какъ, если въ такомъ двузамѣщенномъ вытѣсненіе группъ замѣщенія при окисленіи приводитъ къ этому хинону, то тѣмъ самымъ доказывается, что передъ нами 1, 4-производное.

β-нафтохинонъ $C_{10}H_6O_2$ получается при окисленіи амидонафтола (1, 2).

Амфи- или 2-6-нафтохинонъ получается при окисленіи соотвѣтствующаго діоксинафталина перекисью свинца въ бензольномъ растворѣ.

Изъ этихъ нафтохиноновъ только амфи-изомерный имѣетъ то же самое расположеніе обѣихъ группъ CO по отношенію къ двойнымъ связямъ, какъ бензохинонъ (см. формулы), и въ химическомъ отношеніи онъ имѣетъ съ послѣднимъ большое сходство. Оба быстро окисляютъ холодный разбавленный растворъ іодоводорода, окрашиваютъ въ голубой цвѣтъ желѣзистосинеродистый водородъ, окисляютъ сѣрнистую кислоту и т. д.; α-нафтохинонъ не проявляетъ этихъ свойствъ, но по запаху и летучести сходенъ съ бензохинономъ; β-нафтохинонъ также не окисляетъ раствора іодистаго водорода, но дѣлаетъ голубымъ $Fe_2(FeCy)_6$ и окисляетъ сѣрнистую кислоту. Однако онъ, какъ и амфи-соединенія не летучъ, и поэтому не пахучъ. Всѣ три нафтохинона краснаго цвѣта.

Продукты присоединенія нафталина.

388. Извѣстны всѣ ступени гидрированія нафталина, начиная отъ $C_{10}H_{10}$, дигидронафталина, до $C_{10}H_{20}$, додекагидронафталина, отличающіяся другъ отъ друга на два атома водорода. Первое соединеніе получается при обработкѣ нафталина натріемъ и спиртомъ. При окисленіи его получается о-фенилендіуксусная кислота, что видно изъ слѣдующей формулы:

1 2 3 4 + 2 H → H_2 H_2 → $CH_2—CO_2H$ $CH_2—CO_2H$.

нафталинъ дигидронафталинъ о-фенилендіуксусная кисл.

По этой формулѣ водородъ располагается на сопряженныхъ двойныхъ связяхъ (**134**) у 1 и 4 соотвѣтственно теоріи Тиле.

Изъ гидрированныхъ производныхъ замѣщеннаго нафталина лучше всего извѣстны тетрагидронафтиламины, и является твердо установленнымъ, что въ нихъ происходитъ присоединеніе водорода только къ одному ядру. Это видно между прочимъ по продуктамъ ихъ окисленія.

Если β-нафтиламинъ возстановлять при помощи натрія въ кипящемъ амиловомъ спиртѣ, то получается тетрагидросоединеніе $C_{10}H_{11}NH_2$, которое почти по всѣмъ своимъ свойствамъ похоже на предѣльный аминъ: оно обладаетъ сильной щелочной реакціей, притягиваетъ углекислоту воздуха, пахнетъ амміакомъ и не даетъ діазосоединеній. Четыре водородныхъ атома вошли въ бензольное ядро, содержащее амидогруппу:

H H H HNH₂ H H₂ H H,

такъ какъ при окисленіи этого соединенія хамелеономъ получается гидрокорично-о-карбоновая кислота: $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CO_2H}$, образованіе которой хорошо согласуется съ данной структурной формулой, если окисленіе происходитъ по мѣсту углероднаго атома, связаннаго съ NH_2.

Дальнѣйшимъ доказательствомъ того, что четыре водородныхъ атома присоединяется къ одному бензольному ядру, состоитъ въ томъ, что тетрагидросоединеніе неспособно присоединять бромъ. Если бы въ каждое ядро вошли два водородныхъ атома, то получилось бы вещество съ двойными связями, которое должно было бы моментально присоединять бромъ. Поэтому названное тетрагидросоединеніе должно разсматриваться

какъ бензолъ, который имѣетъ предѣльную боковую цѣпь—CH_2—CH_2—$CH(NH_2)$—CH_2—, присоединенную къ двумъ углероднымъ атомамъ, стоящимъ въ ортоположенiи.

α-нафтиламинъ также способенъ возстановляться амиловымъ спиртомъ и натрiемъ. Однако получаемое при этомъ тетрагидросоединенiе рѣзко отличается отъ предыдущаго, такъ какъ у него сохранились цѣликомъ всѣ свойства ароматическихъ аминовъ; оно способно дiазотироваться и не обладаетъ аммiачнымъ запахомъ. Структура этого соединенiя изображается формулой I:

I (structural formula: H_2, H, H_2, H, H_2, H, H_2, NH_2) ; II CH_2 / CH_2 CO_2H / | / CH_2 CO_2H / CH_2 .

такъ какъ изъ того обстоятельства, что оно (какъ тетрагидросоединенiе) неспособно присоединять брома, мы заключаемъ, что снова всѣ четыре водородныхъ атома вошли въ одно ядро. То же самое явленiе наблюдается въ тѣхъ соединенiяхъ, которыя не содержатъ амидогруппы. За это прежде всего говоритъ то обстоятельство, что продуктъ возстановленiя цѣликомъ удерживаетъ характеръ ароматическаго амина, и, во-вторыхъ, что при окисленiи хамелеономъ кольцо, содержащее группу NH_2, отпадаетъ, при чемъ получается адипиновая кислота II.

Слѣдовательно, тетрагидро-α-нафтиламинъ долженъ разсматриваться, какъ анилинъ, въ которомъ предѣльная боковая цѣпь

$$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$$

имиобо к,нцами присоединена къ углероднымъ атомамъ, стоящимъ въ ортоположенiи.

II. Антраценъ $C_{14}H_{10}$.

389. Небольшiя количества антрацена содержатся въ каменноугольной смолѣ. Данныя о количествахъ его колеблются между 0,25—0,45%. Онъ представляетъ собой исходной матерiалъ для полученiя важнаго пигмента—ализарина.

Антраценъ получается изъ антраценоваго масла (**277**), которое прдальнѣйшей фракцiонной перегонкѣ даетъ такъ называемый 50%-ный или очищенный антраценъ; послѣднiй смѣшивается съ поташемъ въ отношенiи 3:1 и перегоняется изъ желѣзныхъ ретортъ. При этомъ вмѣстѣ съ другими примѣсями изъ антрацена удаляется также и

карбазолъ: $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$, который содержится въ замѣтныхъ количествахъ въ сыромъ антраценѣ, но при этой обработкѣ превращается въ нелетучее каліевое соединеніе $(C_6H_4)_2NK$. Дестиллятъ состоитъ почти цѣликомъ изъ антрацена и фенантрена, которые могутъ быть раздѣлены при помощи толуола. Въ заключеніе антраценъ совершенно очищается перекристаллизаціей изъ бензола.

Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, ослѣпительно бѣлыхъ листочкахъ съ прекрасной фіолетовой флуоресценціей; точка плавленія 213°, кипѣнія 360°. Антраценъ легко растворимъ въ кипящемъ бензолѣ и трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. Съ пикриновой кислотой онъ даетъ соединеніе $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ съ точкой кипѣнія 138°.

Извѣстны различные способы образованія антрацена, которые даютъ представленіе о его строеніи. Особенно хорошъ въ этомъ отношеніи открытый Аншюцемъ синтезъ, нагрѣваніе бензола съ тетрабромэтаномъ и хлорнымъ алюминіемъ:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} Br \cdot CHBr \\ | \\ Br \cdot CHBr \end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} C_6H_4 + 4\,HBr.$$

Антраценъ

Онъ показываетъ, что антраценъ состоитъ изъ двухъ бензольныхъ ядеръ, связанныхъ между собою группою C_2H_2. Эта группа соединяется съ обоими бензольными ядрами по ортоположеніямъ (доказательство см. п. **391**), такъ что структура антрацена изобразится схемой:

CH

CH

Антраценъ.

Сообразно этой структурной формулѣ число теоретически возможныхъ изомерныхъ производныхъ антрацена очень велико. Уже однозамѣщенныхъ возможно три. При слѣдующей нумераціи углеродныхъ атомовъ

8 9 1 7 2 6 3 5 10 4

группы замѣщенія 1=4=5=8; 2=3=6=7 и 9=10. Число изомерныхъ двузамѣщенныхъ съ одинаковыми группами замѣщенія достигаетъ уже пятнадцати и т. д.

Изъ этого громаднаго количества изомеровъ получены относительно немногіе, но все же количество извѣстныхъ производныхъ антрацена очень велико.

Опредѣленіе положенія группъ замѣщенія производится такъ же, какъ и у нафталина; и здѣсь изученіе процессовъ окисленія играетъ большую роль.

Продукты замѣщенія.

390. Важнѣйшимъ производнымъ антрацена является *антрахинонъ* $C_{14}H_8O_2$, получаемый при окисленіи антрацена азотной и хромовой кислотами и т. д. Онъ образуется такъ легко, что при обработкѣ азотной кислотой антраценъ не нитрируется, а только окисляется въ антрахинонъ Структурная формула его:

CO

CO

Антрахинонъ.

что видно изъ слѣдующихъ фактовъ.

Антрахинонъ получается изъ фталеваго ангидрида и бензола при дѣйствіи водоотнимающихъ средствъ, какъ хлорный алюминій;

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle \left|\overline{\underline{O + H_2}}\right| C_6H_4 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Реакція протекаетъ двѣ фазы, при чемъ сначала образуется о-бензоилъ-бензойная кислота $C_6H_4\left\{{CO \cdot C_6H_5 \atop COOH}\right.$, которая затѣмъ отщепляетъ воду и переходитъ въ антрахинонъ:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO_2H}\right\rangle C_6H_5 - H_2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_4.$$

391. Доказательствомъ того, что средняя группа антрахинона, а слѣдовательно и антрацена связана съ *обоими* бензольными ядрами по ортоположеніямъ, могутъ служить вышеприведенные процессы. Оно покоится на томъ же самомъ принципѣ, который былъ примѣненъ къ нафталину: одно изъ бензольныхъ ядеръ отмѣчается введеніемъ одной группы замѣщенія, которая служитъ для насъ указателемъ того, которое изъ двухъ ядеръ исчезаетъ при окисленіи.

Ангидридъ бромфталевой кислоты, аналогично самому фталевому ангидриду, даетъ при обработкѣ хлорнымъ алюминіемъ и бензоломъ бромбензоилбензойную кислоту, которая отщепляетъ воду и переходитъ въ бромантрахинонъ:

$$BrC_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O \rightarrow \overset{I}{BrC_6H_3}\left<\begin{matrix}CO-\overset{II}{C_6H_5}\\COOH\end{matrix}\right. \rightarrow \overset{I}{BrC_6H_3}\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>\overset{II}{C_6H_4}.$$

Ангидридъ бромфталевой кислоты. — Бромбензоилбензойная кислота. — Бромантрахинонъ.

Въ этомъ соединенiи бензольное ядро I, перешедшее изъ фталевой кислоты, содержитъ обѣ группы CO, конечно, въ ортоположенiи. Если бромъ обмѣняется на гидроксилъ, что происходитъ при нагрѣванiи съ поташемъ до 160°, то получается оксiантрахинонъ и послѣднiй при окисленiи азотной кислотой превращается во фталевую кислоту. Слѣдовательно, ядро II остается незатронутымъ, а образованiе фталевой кислоты показываетъ, что оно также содержитъ обѣ группы CO въ ортоположенiи:

$$\overset{I}{HOC_6H_3}\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>\overset{II}{C_6H_4} \qquad \begin{matrix}HOCO\\HOCO\end{matrix}\Big>\overset{II}{C_6H_4}.$$

Оксiантрахинонъ. — Фталевая кислота.

Данная для антрахинона структурная формула допускаетъ возможность только двухъ однозамѣщенныхъ продуктовъ. Это было констатировано и въ дѣйствительности, въ чемъ данная формула получила дальнѣйшее подтвержденiе.

392. Антрахинонъ образуетъ ромбическiе желтые кристаллы, плавящiеся при 277°; при высшей температурѣ онъ очень легко возгоняется въ видѣ длинныхъ сѣрножелтаго цвѣта иглъ. Онъ представляетъ собою очень стойкое соединенiе, очень трудно реагирующее съ окислителями, напр., концентрированными сѣрной и азотной кислотами.

Названiе антрахинонъ невѣрно постольку, поскольку это соединенiе не обладаетъ собственно свойствами хиноновъ, какъ, напр., легкая возстановляемость, сильная летучесть, рѣзкiй запахъ и т. д. Напротивъ, антрахинонъ обладаетъ болѣе характеромъ дикетона; при сплавленiи съ ѣдкимъ кали онъ даетъ бензойную кислоту, съ гидроксиламиномъ образуетъ оксимъ. При нагрѣванiи съ цинковой пылью и натрiевымъ щелокомъ получается оксiантранолъ $C_6H_4\left<\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\right>C_6H_4$, который, въ щелочныхъ растворахъ, кислородомъ воздуха снова превращается въ антрахинонъ. Онъ растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ съ интенсивнымъ кровавокраснымъ цвѣтомъ.

На основанiи этого свойства оксiантранолъ представляетъ собою чувствительный реактивъ на антрахинонъ. Для этой цѣли изслѣдуемое тѣло нагрѣваютъ съ цинковой пылью и натровымъ щелокомъ, при чемъ получается кровавокрасный растворъ, обезцвѣчивающiйся при взбалтыванiи на воздухѣ.

При этомъ окисленiи кислородъ дѣлается болѣе активнымъ (**309**) и наряду съ антрахинономъ образуется перекись водорода, количество которой эквивалентно

количеству потребленнаго на образованіе антрахинона кислорода, т. е. на 1 мол. потребленнаго кислорода образуется 1 мол. H_2O_2.

При возстановленіи оловомъ и соляной кислотой антрахинонъ переходитъ въ антранолъ $C_6H_4\langle {C(OH) \atop CH} \rangle C_6H_4$, вещество слабаго фенольнаго характера, такъ какъ онъ трудно растворяется въ холодныхъ щелочахъ и легко растворяется въ нихъ при кипяченіи. Можно предполагать, что онъ образуется отщепленіемъ воды изъ образующагося первоначально двухатомнаго спирта:

$$C_6H_4\left\{ {CO \atop CO} \right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\{ {C\boxed{H}\boxed{OH} \atop C\,H\,\boxed{OH}} \right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4 \left| {C(OH) \atop CH} \right. > C_6H_4.$$

Антранолъ

При еще болѣе сильномъ возстановленіи, напр., при перегонкѣ антрахинона надъ цинковой пылью получается антраценъ.

393. Важнѣйшимъ производнымъ антрахинона является 1:2-діоксисоединеніе, которое носитъ названіе ализарина. Раньше этотъ великолѣпный красный устойчивый пигментъ добывался фабричнымъ путемъ изъ корня марены, въ которомъ содержится глюкозидъ, руберитриновая кислота $C_{26}H_{28}O_{14}$, разлагающаяся при нагрѣваніи съ слабой сѣрной кислотой на ализаринъ и глюкозу. Ализаринъ представляетъ собою пигментъ, извѣстный съ самыхъ древнихъ временъ. Въ настоящее время онъ приготовляется только искусственнымъ путемъ.

Съ этой цѣлью антраценъ при помощи двухромовокислаго натрія и сѣрной кислоты окисляется сначала въ антрахинонъ. Послѣдній нагрѣвается съ концентрированной сѣрной кислотой почти до 100°, при чемъ всѣ примѣси сульфурируются, а самъ антрахинонъ остается нетронутымъ Для отдѣленія его вся масса разбавляется водой, при этомъ всѣ сульфокислоты переходятъ въ растворъ и отфильтровываются. Тогда очищенный антрахинонъ нагрѣвается съ дымящейся сѣрной кислотой ($50\%\,SO_3$) до 160°, при чемъ большая часть его переходитъ въ моносульфокислоту. Натріевая соль этой кислоты плохо растворима въ водѣ и поэтому выдѣляется при нейтрализаціи раствора содой. Сплавленіемъ съ содой сульфогруппы замѣщаются обычнымъ путемъ гидроксилами; обыкновенно въ этомъ случаѣ вслѣдствіе окисленія на воздухѣ получается одновременно вторая гидроксильная группа. Образованіе послѣдней сильно облегчается прибавленіемъ окислителей, напр., хлорноватокаліевой соли:

$$C_6H_4\left\{ {CO \atop CO} \right\}C_6H_3\cdot SO_3Na + 3NaOH + O =$$

Антрахинонмоносульфоновая кисл.

$$= C_6H_4\left\{ {CO \atop CO} \right\}C_6H_2(ONa)_2 + 2H_2O + Na_2SO_3.$$

Подкисленіемъ этого натріеваго соединенія получаютъ пигментъ.

Ализаринъ кристаллизуется въ красныхъ ромбическихъ иглахъ съ точкой плавленія 289° и возгоняется въ видѣ оранжевокрасныхъ призмъ; въ водѣ онъ почти совершенно не растворяется, въ спиртѣ растворяется слабо, образуетъ діацетильное производное и растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ, т. е. обладаетъ фенольными свойствами; при перегонкѣ надъ цинковой пылью возстановляется въ антраценъ. Этимъ путемъ Гребе и Либерманъ впервые получили нѣкоторое представленіе о структурѣ ализарина. Съ окисями нѣкоторыхъ металловъ онъ образуетъ нерастворимыя, прекрасно окрашенныя соединенія, называемыя „маренговыми лаками".—Если ткани протравлены этими окисями, или послѣднія нанесены на нихъ печатной машиной, то при погруженіи тканей въ растворъ ализарина послѣдній фиксируется на волокнахъ. Получаемая окраска зависитъ отъ примѣненной окиси; соединенія окиси желѣза даютъ чернофіолетовый лакъ, соединенія кальція—голубой; соединенія олова и алюминія даютъ желтые осадки и примѣняются при турецкомъ крашеніи.

394. Строеніе ализарина дается отчасти его способомъ полученія; сообразно ему онъ долженъ быть производнымъ антрахинона; остается опредѣлить только положеніе гидроксильныхъ группъ: послѣднія должны находиться въ одномъ бензольномъ ядрѣ, такъ какъ ализаринъ получается изъ пирокатехина и ангидрида фталевой кислоты при нагрѣваніи смѣси ихъ съ сѣрной кислотой до 150°. Такъ какъ гидроксильныя группы въ пирокатехинѣ стоятъ въ ортоположеніи, то онѣ должны быть расположены также и въ ализаринѣ:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\ 1\\OH\ 2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\ 1\\OH\ 2\end{matrix}\right. + H_2O.$$

фталевый ангидридъ — пирокатехинъ — Ализаринъ

При этомъ возможны только двѣ слѣдующія структурныя формулы:

I: O, OH, OH, O — или — II: O, OH, OH, O.

Мы можемъ выбирать между ними на основаніи данныхъ нитрированія. Именно, при этомъ получаются два изомерныхъ мононитросоединенія, содержащія нитрогруппы въ томъ же самомъ ядрѣ, гдѣ находятся и гидроксилы, такъ какъ оба изомера даютъ при окисленіи фталевую кис-

лоту. Такъ какъ только формула I даетъ возможность образованія двухъ такихъ монодериватовъ, то она и должна быть принята, какъ формула строенія ализарина.

И другія гидроксильныя производныя антрахинона обладаютъ красящими свойствами. Способность оксіантрахиноновъ давать съ протравами пигменты связана съ условіемъ, что двѣ гидроксильныхъ группы находятся въ ортоположеніи другъ къ другу. Кромѣ того и такія производныя антрахинона, которыя содержатъ гидроксильныя и амидныя или только амидныя группы, представляютъ собою цѣнные пигменты.

III. Фенантренъ $C_{14}H_{10}$.

395. Этотъ изомерный съ антраценомъ углеводородъ находится, какъ было уже замѣчено (**389**), также въ антраценовомъ маслѣ. Какъ оно оттуда добывается, тоже было уже указано. Фенантренъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ блестящихъ листочкахъ, растворяющихся въ спиртѣ легче антрацена; растворъ этотъ флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ. Точка плавленія 99°, кипѣнія 340°.

При окисленіи фенантрена хромовой кислотой получается сначала фенантренхинонъ (формула III) и затѣмъ дифеновая кислота I (**375**):

I

CO_2H CO_2H

Дифеновая кисл.

II

CH=CH

III

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix}$$

фенантренхинонъ

Изъ нея слѣдуетъ, что фенантренъ содержитъ два бензольныхъ ядра, связанныхъ непосредственно другъ съ другомъ, что поэтому онъ представляетъ собою дериватъ дифенила и именно диортодериватъ его. Слѣдовательно, дифенилъ $C_{12}H_8$, въ которомъ замѣщены два атома водорода $\underset{|}{C_6H_4} - \underset{|}{C_6H_4}$, отличается отъ фенантрена $C_{14}H_{10}$ тѣмъ, что онъ содержитъ меньше на группу атомовъ C_2H_2. Послѣдняя должна связывать другъ съ другомъ именно два ортомѣста и поэтому фенантренъ долженъ имѣть структуру II.

Она подтверждается тѣмъ, что фенантренъ получается синтетически при пропусканіи паровъ стилбена черезъ раскаленную докрасна трубку, аналогично образованію дифенила изъ бензола:

$$\begin{matrix} CH - C_6H_5 \\ \| \\ CH - C_6H_5 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH - C_6H_4 \\ \| \\ CH - C_6H_4 \end{matrix}.$$

стилбенъ фенантренъ

Въ формулѣ фенантрена группа $CH = CH$ образуетъ съ четырьмя углеродными атомами дифенила третій шестиугольникъ, который однако отъ бензольнаго кольца отличается тѣмъ, что существующая въ немъ группа C_2H_2 очень легко присоединяетъ бромъ. Съ другой стороны группа C_2H_2 очень легко присоединяетъ бромъ и при реакціяхъ окисленія окислительный процессъ локализируется на ней, какъ будто бы она представляетъ собою обыкновенную боковую цѣпь.

Упомянутый уже нѣсколько разъ фенантренхинонъ кристаллизуется въ оранжевыхъ иглахъ, плавится при 200° и перегоняется безъ разложенія. Его способность соединяться съ кислымъ сѣрнокислымъ натріемъ характеризуетъ его какъ дикетонъ. Онъ не имѣетъ запаха и не перегоняется съ водянымъ паромъ.

Важный синтезъ фенантрена и его производныхъ открытъ Пшорромъ. При помощи реакціи Перкина (**319**) онъ сначала конденсировалъ о-нитробензальдегидъ съ фенилуксусной кислотой:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ C\overset{H}{\underset{O}{}}\end{matrix}\right. + H_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CH:CH\end{matrix}\right.\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right. .$$

α-фенилъ-о-нитрокоричная кисл.

Соотвѣтствующія амидокислоты, полученныя возстановленіемъ, затѣмъ діазотировались; при обработкѣ порошкомъ мѣди (**313**, 4) въ сѣрнокисломъ растворѣ азотъ и вода отщеплялись и получался почти теоретическій выходъ β-фенантренкарбоновой кислоты:

CH, C—CO_2H, N_2 OH, H → C, C·CO_2H → C, C

Діазопроизводное α-фенил-о-амидокоричной кислоты — фенантренкарбоновая кислота — фенантренъ

изъ которой самъ фенантренъ получается перегонкой, при чемъ происходитъ отщепленіе CO_2. Если вмѣсто о-нитробензальдегида взять о-нитрованилинметиловый эфиръ I, то получается фенантренъ съ двумя группами CH_3O (диметилморфоль) II, который можетъ быть полученъ и разложеніемъ морфина (см. п. **418**):

I CHO + $H_2C \cdot CO_2H$ → CH $CH \cdot CO_2H$ → II CH CH

CH_3O NO_2 CH_3O CH_3O

OCH_3 OCH_3 OCH_3

о-нитpraванилинметиловый эфиръ — диметилморфоль

Гетероциклическія соединенія.

Разсмотрѣнныя до сихъ поръ соединенія съ замкнутой цѣпью атомовъ имѣютъ то общее свойство, что „кольцо" ихъ состоитъ только изъ атомовъ углерода. Они извѣстны подъ общимъ названіемъ „гомоциклическихъ (или изоциклическихъ) соединеній". Было уже упомянуто, что извѣстны и такія системы, кольцо которыхъ состоитъ не исключительно изъ углеродныхъ атомовъ, но содержитъ и другіе элементы. Соединенія этого рода называютъ вообще „гетероциклическими соединеніями". Ниже мы разсмотримъ нѣкоторыя изъ нихъ.

I. Пиридинъ C_5H_5N.

396. Пиридинъ и нѣкоторые изъ его гомологовъ находятся въ каменноугольной смолѣ. Они получаются оттуда при обработкѣ легкаго масла (**277**) сѣрной кислотой и усредненіи содой полученнаго кислаго раствора. Тогда выдѣляется темнобурое основное масло, дающее при фракціонной перегонкѣ пиридинъ и его гомологи. Такъ какъ пиридинъ всегда захватываетъ съ собой небольшія примѣси своихъ гомологовъ, то этимъ путемъ его нельзя получить въ совершенно чистомъ видѣ. Другимъ источникомъ для полученія пиридина и его производныхъ служитъ масло Диппеля. Продуктъ съ непріятнымъ запахомъ, получаемый при очисткѣ сырого костяного масла, добываемаго изъ содержащихъ жиръ костей. Это масло представляетъ собой очень сложную смѣсь; кромѣ пиридинныхъ и хинолиновыхъ основаній, оно содержитъ еще нитрилы, амины, углеводороды и т. д.

Пиридинъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,0033 при 0^0, кипитъ при 115^0, смѣшивается съ водой во всѣхъ отношеніяхъ, даетъ сильнощелочную реакцію и обладаетъ очень характернымъ (напоминающимъ табачный дымъ) запахомъ. Онъ представляетъ собою очень устойчивое соединеніе; такъ, напр., кипящей азотной кислотой или растворомъ хромовой кислоты онъ не окисляется; сѣрная кислота

дѣйствуетъ на него только при высокой температурѣ, при чемъ получается сульфокислота; галоиды тоже дѣйствуютъ на пиридинъ съ большимъ трудомъ. При очень энергичномъ возстановленіи (при помощи HJ при 300°) получаются n-пентанъ и амміакъ.

Какъ основное вещество, пиридинъ даетъ съ кислотами соли, по большей части легко растворимыя въ водѣ.

Ціановокислое желѣзо трудно растворимо и можетъ служить для очистки. Солянокислая соль образуетъ съ хлорной платиной легко растворимое въ водѣ двойное соединеніе $(C_5H_5N)_2H_2PtCl_6$; при кипяченіи оно отдаетъ двѣ молекулы HCl и превращается въ соединеніе $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, тѣло желтаго цвѣта, очень трудно растворимое въ водѣ. Этимъ свойствомъ пользуются, какъ очень чувствительной ракціей на пиридинъ.

Также чувствительна слѣдующая проба: нагрѣваютъ небольшое количество пиридина съ іодистымъ метиломъ, происходитъ бурная реакція, при которой образуется продуктъ присоединенія $C_5H_5N \cdot CH_3J$. Если послѣдній нагрѣвать съ небольшимъ количествомъ твердаго поташа, то ощущается очень непріятный рѣзкій запахъ.

397. Существуетъ много синтезовъ пиридина и его гомологовъ, но изъ нихъ только немногіе даютъ намъ представленіе о его строеніи. Къ послѣднимъ относится образованіе его изъ хинолина (см. п. **305**). О его образованіи изъ пентаметилендіамина было уже сказано въ п. **162**. Если солянокислый пентаметилендіаминъ подвергнуть сухой перегонкѣ, то получится пиперидинъ, т. е. гексогидропиридинъ, окисляющійся при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой въ пиридинъ:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH|HHCl \\ CH_2-CH_2-|NH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH; \longrightarrow$$

HCl-пентаметилендіаминъ — пиперидинъ

$$\longrightarrow HC\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}-CH \\ \underset{H}{C}-CH\end{matrix}\right\rangle N.$$

пиридинъ

Еще важнѣе и нагляднѣе полученіе пиридина изъ ε-хлорамиламина, такъ какъ оно происходитъ при болѣе низкой температурѣ. Нужно только водный растворъ послѣдняго нагрѣвать въ теченіе нѣкотораго времени на водяной банѣ, чтобы превратить его въ солянокислый пиперидинъ:

$$H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-Cl \\ CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix}\right. \rightarrow H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH \cdot HCl.$$

ε-хлорамиламинъ

Этотъ ε-хлорамиламинъ получался Габріелемъ по слѣдующему способу

γ-хлорпропилфениловый эфиръ $Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OC_6H_5$ (изъ хлоробромистаго триметилена и фенолята натрія) заставляютъ реагировать съ натріймалоновымъ эфиромъ:

$$C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 = C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-$$
$$-CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

При обмыливаніи этого сложнаго эфира получается кислота, которая отдаетъ при нагрѣваніи 1 мол. CO_2 и переходитъ въ δ-феноксивалеріановую кислоту:

$$C_6H_5O(CH_2)_4CO_2H.$$

Эта кислота нагрѣваніемъ съ роданистымъ свинцомъ превращается въ соотвѣтствующій нитрилъ и послѣдній натріемъ и спиртомъ возстановляется въ ε-феноксіамиламинъ. Наконецъ въ этомъ аминѣ феноксильная группа замѣщается хлоромъ при нагрѣваніи его съ соляной кислотой.

Этотъ синтезъ подкрѣпляется еще расщепленіемъ пиперидина, при чемъ получается двубромистый пентаметиленъ. Фонъ-Браунъ обрабатывалъ сначала бензоилпиперидинъ $C_5H_{10}N\cdot COC_6H_5$ пятибромистымъ фосфоромъ (PBr_5), при чемъ сначала атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора. При сухой перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ этого бромистаго вещества оно цѣликомъ распадается по слѣдующему уравненію:

$$H_2C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{cases}\!\!>N\cdot CBr_2C_6H_5 = H_2C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot Br\\ CH_2\cdot CH_2\cdot Br\end{cases} + NC\cdot C_6H_5.$$

двубромистый пентаметиленъ — бензонитрилъ

Благодаря этой реакціи вышеназванное двубромистое соединеніе сдѣлалось легко получаемымъ, что очень важно для многихъ синтезовъ.

Такъ какъ пиридинъ легко возстановляется натріемъ и спиртомъ въ пиперидинъ и, наоборотъ, послѣдній легко окисляется въ пиридинъ (см. выше), то мы должны допустить, что пиридинъ содержитъ такую же замнутую цѣпь, какъ и пиперидинъ, т. е. кольцо изъ пяти атомовъ углерода и одного—азота. Затѣмъ легко показать, что у атома азота въ пиридинѣ нѣтъ водороднаго атома, такъ какъ въ то время, какъ пиперидинъ обладаетъ характеромъ вторичнаго амина (напр., даетъ нитрозосоединеніе), пиридинъ представляетъ собою третичный аминъ; мы уже видѣли, что онъ присоединяетъ іодистый метилъ; въ этомъ продуктѣ присоединенія (какъ и въ іодопроизводномъ аммонія) іодъ при дѣйствіи влажной окисью серебра замѣщается гидроксиломъ.

Количество изомерныхъ продуктовъ замѣщенія и здѣсь, какъ для бензола, приводитъ къ заключенію, что съ каждымъ атомомъ углерода связанъ одинъ атомъ водорода. Отъ тѣла:

(шестиугольник: N; 1; 2 α; 3 β; 4; 5 β′; 6 α)

можно ожидать *три* однозамѣщенныхъ продукта, именно 2 = 6, 3 = 5 и 4.

Затѣмъ можно допустить образованіе шести производныхъ съ одинаковыми группами, именно $2:3 = 6:5$; $3:4 = 5:4$; $2:4 = 6:4$; $2:6$; $3:5$ и $2:5 = 6:3$. Допущеніе подтверждается опытами. Большое сходство бензола съ пиридиномъ видно изъ слѣдующаго: окислители у пиридина, какъ и у бензола, дѣйствуютъ только на боковыя цѣпи; при дѣйствіи сѣрной кислоты оба вещества даютъ сульфокислоты, которыя при сплавленіи съ ѣдкимъ кали переходятъ въ гидроксильныя соединенія, при нагрѣваніи съ ціанистымъ каліемъ—въ ціанистыя соединенія. Гидроксильныя производныя пиридина обладаютъ характеромъ феноловъ; они даютъ, напр., характерное окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ. Поэтому структура пиридина должна быть совершенно аналогична структурѣ бензола:

Пиридинъ долженъ разсматриваться, какъ бензолъ, въ которомъ одна группа CH замѣщена N.

Не смотря на всѣ аналогичныя свойства, конечно должна существовать разница между пиридиномъ и бензоломъ; такъ, напр., пиридинъ не нитрируется.

Опредѣленіе положенія различныхъ группъ въ пиридинѣ производится по тому же принципу, что и опредѣленіе ихъ въ бензолѣ: превращеніе соединенія съ неизвѣстнымъ положеніемъ боковой цѣпи въ такое, въ которомъ положеніе боковыхъ цѣпей извѣстно. Какъ основаніемъ для опредѣленія положенія, мы прежде всего пользуемся моно- и дикарбоновыми кислотами. Какъ опредѣляется положеніе карбоксильной группы въ первой кислотѣ, было уже указано при ея разсмотрѣніи.

Гомологи пиридина.

398. Гомологами пиридина являются метилпиридины или пиколины, диметилпиридины или лутидины и триметилпиридины или коллидины. Многія изъ этихъ соединеній получаются синтетически болѣе или менѣе сложнымъ путемъ. Такъ напр., β-пиколинъ получается при перегонкѣ акролеинамміака (**147**), коллидинъ—изъ кротоноваго альдегидамміака. На этихъ реакціяхъ покоится также и образованіе пиридина и его гомологовъ при сухой перегонкѣ костей. Содержащійся въ послѣднихъ жиръ даетъ при нагрѣваніи акролеинъ, который затѣмъ съ получающимся изъ бѣлковъ амміакомъ образуетъ пиридиновыя основанія.

Важенъ синтезъ пиридина, открытый Гантшемъ. Онъ состоитъ въ конденсаціи уксуснаго альдегидамміака съ ацетоуксуснымъ эфиромъ:

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & \dot{O}CH & \\ C_2H_5O\cdot OC\cdot CH_2 & & CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 \\ | & & | \\ CH_3\cdot CO & & CO\cdot CH_3 \\ & HNH_2 & \end{array} = \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & CH & \\ C_2H_5OOC\diagup & & \diagdown C\cdot COOC_2H_5 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\diagdown & & \diagup C\cdot CH_3 \\ & N & \\ & H & \end{array} + 3\,H_2O.$$

Дигидроколлидиндикарбоновый эфиръ

При окисленіи полученнаго продукта азотистой кислотой оба атома водорода въ группахъ CH и NH отпадаютъ и получается эфиръ коллидиндикарбоновой кислоты. Послѣдній обмыливаютъ ѣдкимъ кали и каліевую соль перегоняютъ съ известью, при чемъ карбоксильныя группы отщепляются и получается коллидинъ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \quad\quad CH_3 \\ N \end{array}$$

коллидинъ

Такъ какъ при этой реакціи съ одной стороны вмѣсто ацетальдегида можно брать другіе альдегиды, а съ другой—вмѣсто ацетоуксуснаго эфира брать другія кетонныя кислоты, то этотъ синтезъ даетъ возможность получить большое количество производныхъ пиридина.

Исходя изъ пиридина, можно получать разные гомологи его присоединеніемъ къ пиридину предѣльнаго іодопроизводнаго и нагрѣваніемъ полученнаго продукта присоединенія до 300°. Предѣльный радикалъ, присоединяющійся сначала къ азоту, переходитъ къ углероду. Этотъ процессъ напоминаетъ образованіе толуидина при нагрѣваніи до высокой температуры солянокислаго метиланилина (**295**).

399. Большой теоретическій интересъ представляетъ α-аллилпиридинъ, полученный Ладенбургомъ конденсаціей α-пиколина съ ацетальдегидомъ:

$$\underset{\alpha\text{-пиколинъ}}{NC_5H_4\cdot CH_3} + OCH\cdot CH_3 = \underset{\alpha\text{-аллилпиридинъ}}{NC_5H_4CH = CH\cdot CH_3} + H_2O\,.$$

Съ помощью этого вещества Ладенбургу удалось впервые получить синтетическимъ путемъ естественный алкалоидъ, конiинъ $C_8H_{17}N$; возстановленіемъ аллилпиридина при помощи натрія въ кипящемъ спиртѣ получался α-пропилпиперидинъ

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \quad\quad H_2 \\ H_2 \quad\quad H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3, \\ N \\ H \end{array}$$

который—какъ и всѣ вещества, полученныя синтетически изъ недѣятельнаго матеріала—оптически недѣятеленъ. Однако фракціонной кристаллизаціей виннокислой соли его удалось расщепить на право- и лѣвовращающія соединенія, изъ которыхъ послѣднее оказалось изоконіиномъ, превращающимся при нагрѣваніи до 290—300° въ изомеръ, который совершенно идентиченъ съ естественнымъ коніиномъ. Ладенбургъ относитъ различіе между коніиномъ и изоконіиномъ на счетъ асимметріи атома азота.

При разсмотрѣніи формулы коніина видно, что она содержитъ асимметричный атомъ углерода, именно тотъ, который связанъ съ пропильной группой. γ-пропилпиперидинъ не содержитъ асимметрическаго атома углерода, а, слѣдовательно, не можетъ быть оптически дѣятельнымъ. Напротивъ, β-пропилпиперидинъ могъ бы быть и оптически дѣятельнымъ. Однако это положеніе пропильной группы исключается тѣмъ обстоятельствомъ, что коніинъ при сильномъ нагрѣваніи съ іодоводородной кислотой распадается на амміакъ и нормальный октанъ, тогда какъ β- и γ-пропилпиперидины должны были бы дать при этомъ октанъ съ боковой цѣпью.

Пиперидинъ содержится въ перцѣ въ видѣ составной части пиперина $C_{17}H_{19}O_3N$. Послѣдній при кипяченіи съ ѣдкими щелочами присоединяетъ одну молекулу H_2O и расщепляется на пипериновую кислоту $C_{12}H_{10}O_4$ и пиперидинъ. Слѣдовательно, пиперинъ нужно разсматривать, какъ замѣщенный амидъ пипериновой кислоты, который вмѣсто амидогруппы содержитъ остатокъ пиперидина $C_5H_{10}N$: $C_5H_{10}N \cdot C_{12}H_9O_3$.

Пиперидинъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнія 106°, обладаетъ запахомъ перца и проявляетъ сильныя основныя свойства. Теперь онъ получается электролитическимъ возстановленіемъ пиридина.

Пиридинкарбоновыя кислоты.

400. Извѣстны три пиридинмонокарбоновыя кислоты: пиколиновая (α), никотиновая (β) и изоникотиновая (γ):

(формулы: пиридиновое кольцо с N и COOH в положении α; β COOH; γ COOH)

Опредѣленіе взаимнаго положенія атома азота и карбоксильной группы имѣетъ большое значеніе для пиридиноваго ряда. Оно можетъ быть произведено слѣдующимъ образомъ:

При окисленіи коніина, боковая цѣпь котораго стоитъ въ α-положеніи, получается—какъ указано выше—пиколиновая кислота, тогда какъ пропильная группа превращается въ карбоксилъ и шесть присоединенныхъ атомовъ водорода отпадаютъ при окисленіи. Слѣдовательно, пиколиновая кислота представляетъ собою α-карбоновую кислоту.

Никотиновая кислота оказывается β-кислотой: дальше (**405**) будетъ показано, что хинолинъ имѣетъ формулу: (двойное кольцо с N), т. е. можетъ разсматриваться какъ нафталинъ, въ которомъ α-группа CH замѣщена N.

При окисленіи хинолинъ даетъ пиридинкарбоновую кислоту, хинолиновую, которая неминуемо должна имѣть структуру:

$$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\beta\text{-CO OH})(\alpha\text{-CO OH})$$

При нагрѣваніи она легко отдаетъ 1 мол. CO_2 и превращается въ никотиновую кислоту. Такъ какъ пиколиновая кислота есть α-кислота, то никотиновая кислота можетъ быть только β-кислотой, а для изоникотиновой кислоты остается только γ-строеніе.

Пиридинмонокарбоновыя кислоты получаются окисленіемъ гомологовъ пиридина. Онѣ представляютъ собой кристаллическія тѣла, проявляющія одновременно кислотныя и основныя свойства. Основность ихъ проявляется въ томъ, что онѣ образуютъ соли съ кислотами, а также даютъ двойныя соли съ хлорной платиной, хлорной ртутью и т. д. Съ другой стороны ихъ кислотный характеръ проявляется въ образованіи солей съ основаніями. Мѣдныя соли этихъ кислотъ иногда употребляются для отдѣленія послѣднихъ другъ отъ друга.

Пиколиновая кислота отличается отъ своихъ изомеровъ двумя свойствами: при нагрѣваніи она легче отдаетъ CO_2 (образуя пиридинъ), чѣмъ двѣ другія, и даетъ съ солями закиси желѣза желтокрасное окрашиваніе. Обѣ эти реакціи даетъ и хинолиновая кислота, отсюда можно заключить, что реакціи эти характерны для кислотъ съ карбоксильной группой въ α-положеніи.

401. Пиридинъ можно произвести отъ бензола, представивъ въ послѣднемъ одну группу CH замѣщенной N. Но существуютъ и такія соединенія съ замкнутой цѣпью, въ которыхъ двѣ группы CH замѣщены аналогичнымъ способомъ, напр., кислородомъ, группой NH или S. Веществами такого рода являются фурфуранъ C_4H_4O, пирролъ C_4H_5N и тіофенъ C_4H_4S. И въ этихъ соединеніяхъ проявляется еще довольно ясно характеръ ароматическихъ соединеній, особенно у тіофена.

II. Фурфуранъ C_4H_4O.

Самъ фурфуранъ (точка кипѣнія 36^0) не имѣетъ особеннаго значенія; но два его продукта замѣщенія заслуживаютъ болѣе обстоятельнаго разсмотрѣнія.

Для фурфурана принимаютъ кольцеобразную формулу:

```
HC—CH
||  ||
HC  CH .
 \  /
  O
```

Формула эта основывается на аналогіи, которую проявляютъ нѣкоторыя производныя фурфурана, именно фурфуролъ (см. ниже) съ соотвѣт-

ствующими производными бензола, и затѣмъ на томъ, что кислородный атомъ въ нихъ соединенъ такимъ же образомъ, какъ въ окиси этилена. Именно, фурфуранъ не выдѣляетъ водорода при дѣйствіи металлическаго натрія, а слѣдовательно, не содержитъ гидроксильной группы, и не вступаетъ въ реакцію съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ, что указываетъ на отсутствіе карбонильной группы.

Производныя фурфурана получаются изъ дикетоновъ 1,4-$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, при обработкѣ послѣднихъ водоотнимающими средствами (хлористый ацетилъ). Эту реакцію можно себѣ представить такимъ образомъ, что дикетонъ сначала переходитъ въ неустойчивую форму

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{R \cdot C}} = CH - CH = \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C \cdot R}},$$

которая отщепляетъ воду:

$$\begin{array}{l} HC{=}C\langle^{R}_{O|H} \\ | \qquad\quad |OH| \\ HC{=}C\langle_{R} \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} HC{=}C\langle^{R} \\ | \qquad\quad \rangle O. \\ HC{=}C\langle_{R} \end{array}$$

Такимъ образомъ получается $\alpha - \alpha'$, замѣщенныя производныя фурфурана, атомы углерода въ которомъ обозначаются, какъ показано ниже:

$$\begin{array}{ccc} \beta' & \text{———} & \beta \\ | & & | \\ \alpha' & & \alpha \\ & O & \end{array}$$

Такимъ образомъ этимъ синтезомъ показывается одновременно и структура производныхъ фурфурана.

Важнѣйшими производными фурфурана являются **фурфуролъ** $C_4H_3O \cdot C^{O}_{H}$ и **пирослизевая кислота** $C_4H_3O \cdot CO_2H$. Оба соединенія извѣстны уже давно; уже упомянутое образованіе фурфурола изъ пентозъ (**221**) служитъ способомъ его полученія. Фурфуролъ имѣетъ всѣ свойства ароматическихъ альдегидовъ; такъ напр., при обработкѣ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали онъ даетъ 1 мол. соотвѣтствующей, пирослизевой, кислоты и 1 мол., соотвѣтствующаго спирта **фурфуроваго**, $C_4H_3O \cdot CH_2OH$:

$$2\ C_4H_3O \cdot C^{H}_{O} \rightarrow C_4H_3O \cdot COOH + C_4H_3O \cdot CH_2OH.$$

фурфуролъ — пирослизевая кисл. — фурфуровый спиртъ

Съ амміакомъ фурфуролъ образуетъ аналогичное гидробензамиду (**309**) соединеніе, фурфурамидъ $(C_5H_4O)_3N_2$; и какъ изъ бензойнаго альдегида при конденсирующемъ дѣйствіи ціанистаго калія получается бензоинъ, такъ же и фурфуролъ даетъ аналогично построенный фуроинъ

$$C_4H_3O\cdot C\frac{H}{OH}CO\cdot C_4H_3O\ .$$

Отсюда видно, что между обоими этими соединеніями аналогія очень велика.

α-строеніе фурфурола доказывается между прочимъ его образованіемъ изъ пентозъ, при чемъ теченіе этой реакціи можно представить себѣ слѣдующимъ образомъ:

```
 ┌──────────┐
 │HO      H │
 └─┼──────┼─┘
   │      │
   CH — CHO│H
   │       │
   CH — C ─│OH         →      CH = CH\
   │     \ │                   │       >O ,
 ┌─┼─────┼┐ C H                CH = C<
 │ │     ││  O                        \ C H
 │HO     H│                              O
 └────────┘
   пентоза                       фурфуролъ
```

т. е. при этомъ происходитъ отщепленіе трехъ молекулъ воды подъ дѣйствіемъ соляной или сѣрной кислотъ. Фурфуролъ представляетъ собою безцвѣтную маслянистую жидкость съ пріятнымъ запахомъ и точкой кипѣнія 152°. Реактивъ на фурфуролъ уже данъ (**221**).

Пирослизевая кислота, какъ показываетъ ея названіе, получается сухой перегонкой слизевой кислоты (**222**, 6). Кромѣ того она можетъ быть получена окисленіемъ фурфурола при помощи окиси серебра. Она представляетъ собою кристаллическое тѣло, плавится при 132°, легко возгоняется и растворяется въ горячей водѣ. При нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 275° она цѣликомъ разлагается на углекислоту и фурфуранъ.

Пирослизевая кислота почти совсѣмъ не имѣетъ характера ароматическихъ кислотъ; по своимъ свойствамъ она можетъ быть сравнена не съ бензойной, а скорѣе съ непредѣльной жирной кислотой. Напр., она легко окисляется, почти моментально обезцвѣчиваетъ спиртовый растворъ хамелеона и очень легко присоединяетъ четыре атома брома. Слѣдовательно, судя по этимъ реакціямъ, у слизевой кислоты нѣтъ свойствъ ароматической кислоты, и поэтому мы должны принять для нея структурную формулу, содержащую двѣ двойныхъ связи:

```
HC = CH\
|        >O
HC = C <
         \CO₂H .
```

III. Пирролъ C_4H_5N.

402. Пирролъ является важнѣйшимъ изъ гетероциклическихъ соединеній съ пятью атомами. Въ природѣ встрѣчается много веществъ, содержащихъ ядро пиррола, между прочимъ пигментъ крови, хлорофиллъ и нѣкоторые алкалоиды, напр., никотинъ. Производныя пиррола найдены также и въ продуктахъ расщепленія бѣлковъ.

Пирролъ содержится въ вонючемъ животномъ маслѣ, маслѣ Диппеля, именно тогда, когда послѣднее получено изъ обезжиренныхъ костей. Погонъ этого масла, кипящій между 120—131°, идетъ на полученіе пиррола. Обрабатывая этотъ погонъ сѣрной кислотой, удаляютъ пиридиновыя основанія и кипяченіемъ съ содой освобождаются отъ нитриловъ; послѣ этихъ операцій погонъ высушивается и усредняется металлическимъ каліемъ. При этомъ образуется каліевое соединеніе пиррола C_4H_4NK, которое очищается промываніемъ эфиромъ и даетъ чистый пирролъ при прибавленіи воды.

Пирролъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, немного легче воды; онъ кипитъ при 131° и, будучи выставленъ на свѣтъ, быстро окрашивается въ бурый цвѣтъ. Его пары окрашиваютъ смоченную соляной кислотой сосновую стружку въ вишневокрасный цвѣтъ вслѣдствіе образованія краснаго пирроловаго пигмента; эта реакція является характерной для всѣхъ производныхъ пиррола.

Пирроль можетъ быть полученъ синтетически при обработкѣ діальдегида янтарной кислоты амміакомъ:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C{}^{H}_{O} \\ | \\ CH_2\cdot C{}^{H}_{O} \end{array} + \begin{array}{l} NH_3 \\ \\ NH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot \overset{H}{C}<^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2\cdot \underset{H}{C}<^{NH_2}_{OH} \end{array} = \begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{array}>NH + NH_3 + 2H_2O.$$

Пирролъ.

Его гомологи могутъ быть получены изъ дикетоновъ 1,4 и амміака:

$$\begin{array}{l} HC=C<^{R} \\ |\qquad \boxed{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} + \begin{array}{l}H\\H\end{array}} NH = 2H_2O + \\ HC=C<_{R} \end{array} \quad \begin{array}{l} HC=C\diagup^{R} \\ | \qquad\quad \diagdown NH. \\ HC=C\diagup \\ \qquad\quad \diagdown_{R} \end{array}$$

Тавтомерная форма 1,4 дикетона.

α-α'-діалкилпирролъ.

При номенклатурѣ производныхъ пиррола пользуются указаннымъ ниже способомъ обозначенія мѣстъ группъ замѣщенія

β' β 4 3
или
α' α 5 2
N N
1

Структура пиррола выводится на основаніи данныхъ способовъ образованія. Нужно было бы ожидать, что тѣло, имѣющее такую формулу, можетъ давать соли съ кислотами, но его основныя свойства не имѣютъ возможности проявиться вслѣдствіе той легкости, съ которой онъ осмоляется подъ дѣйствіемъ кислотъ. Вслѣдствіе этого не удалось также получить и сульфокислотъ пиррола, какъ не удалось получить и его нитропроизводныхъ при дѣйствіи азотной кислоты. Однако нитропроизводныя пиррола получаются косвеннымъ путемъ.

Аналогія пиррола съ ароматическими соединеніями проявляется между прочимъ на его отношеніи къ галоидамъ, съ которыми онъ даетъ продукты замѣщенія, но не даетъ продуктовъ присоединенія, что было бы въ томъ случаѣ, если бы онъ представлялъ собою чисто алифатическое непредѣльное соединеніе. Замѣчательно сходство свойствъ пиррола съ свойствами анилина и особенно фенола. Что касается анилина, то слѣдуетъ отмѣтить легкое превращеніе N-метилпиррола въ α-метилпирролъ:

$$C_4H_4N \cdot CH_3 \rightarrow C_4H_3(CH_3)NH,$$

превращеніе, происходящее, какъ и превращеніе метиланилина въ толуидинъ (**295**), при нагрѣваніи. Аналогія съ феноломъ проявляется при обработкѣ каліеваго производнаго пиррола углекислотой, при чемъ получается α-пирролкарбоновая кислота, точно такъ же, какъ изъ фенолята натрія и углекислоты получается салициловая кислота. Кромѣ того, пирролъ, какъ и фенолъ, можетъ соединяться съ хлористымъ бензолдіазоніемъ, при чемъ отщепляется HCl (**314**).

Очень интересная реакція происходитъ при смѣшиваніи пиррола съ хлороформомъ въ присутствіи алкоголята натрія. Углеродный атомъ хлороформа входитъ при этомъ между двумя углеродными атомами кольца пиррола, при чемъ получается β-хлорпиридинъ:

$$+ CHCl_3 \rightarrow \quad CCl$$
N N

При дѣйствіи цинковой пыли и холодной соляной кислоты пирролъ возстановляется въ соединеніе C_4H_7N, содержащее двумя атомами водорода больше. Это вещество, кипящее при 91°, названо п и р р о л и н о м ъ. Оно, какъ продуктъ частичнаго возстановленія ароматическаго соединенія,

обладаетъ непредѣльнымъ характеромъ, что служитъ дальнѣйшимъ доказательствомъ ароматической природы пиррола.

IV. Тіофенъ C_4H_4S.

403. Тіофенъ, какъ это сейчасъ будетъ доказано, больше всего приближается къ тремъ указаннымъ въ п. **401** соединеніямъ, производнымъ бензола.

Онъ всегда содержится въ сыромъ бензолѣ, полученномъ изъ каменноугольной смолы; его гомологи, тіотоленъ (метилтіофенъ) и тіоксенъ (диметилтіофенъ), всегда содержатся въ толуолѣ и ксилолѣ, полученныхъ изъ каменноугольной смолы. Однако ихъ количество ничтожно: оно достигаетъ только 0,5% общаго количества этихъ углеводородовъ. Найти тіофенъ въ бензолѣ изъ каменноугольной смолы удалось впервые В. Мейеру, при чемъ онъ взбалтывалъ бензолъ съ небольшими количествами сѣрной кислоты до тѣхъ поръ, пока онъ не переставалъ давать голубого окрашиванія съ изатиномъ и концентрированной сѣрной кислотой, т. е. до исчезновенія такъ называемой индофениновой реакціи. При этой обработкѣ тіофенъ цѣликомъ переходитъ въ сульфокислоту, изъ которой онъ можетъ быть выдѣленъ сильнымъ нагрѣваніемъ съ водой.

Очень цѣлесообразно производить отдѣленіе тіофена отъ бензола кипяченіемъ продажнаго бензола съ окисью ртути и уксусной кислотой. Тогда тіофенъ выдѣляется въ видѣ сложнаго соединенія $C_4H_2S(HgO \cdot COCH_3) \cdot Hg \cdot OH$. Изъ этого соединенія тіофенъ можетъ быть выдѣленъ цѣликомъ перегонкой съ разбавленной немного соляной кислотой.

Синтетически тіофенъ можетъ быть полученъ различными способами; наиболѣе важнымъ является способъ его полученія изъ янтарной кислоты, соды и сѣрнистаго фосфора. Если нагрѣть смѣсь этихъ веществъ, то происходитъ бурная реакція, при чемъ выдѣляется сѣроводородъ и перегоняется жидкость, состоящая, главнымъ образомъ, изъ тіофена.

Тіофенъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнія въ 84°, которая мало отличается отъ точки кипѣнія бензола (80,4°). Онъ обладаетъ слабымъ мало характернымъ запахомъ. Удѣльн. вѣсъ тіофена достигаетъ 1,062 при 23°.

Гомологи тіофена могутъ быть получены различнымъ путемъ; алкильныя группы можно вводить при помощи синтеза Фиттига.

Затѣмъ гомологи тіофена могутъ быть получены нагрѣваніемъ 1,4-дикетоновъ съ сѣрнистымъ фосфоромъ. Этотъ синтезъ даетъ намъ нѣкоторое представленіе объ ихъ структурѣ. Напр., изъ ацетонилацетона получается диметилтіофенъ:

$$\begin{array}{l} HC=C\begin{smallmatrix}/CH_3\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \\ | \\ HC=C\begin{smallmatrix}/OH\\ \backslash CH_3\end{smallmatrix}\end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC=C\begin{smallmatrix}/CH_3\\ \backslash \end{smallmatrix} \\ |\qquad\qquad S \\ HC=C\begin{smallmatrix}/\\ \backslash CH_3\end{smallmatrix}\end{array}.$$

Неустойчивая форма ацетонилацетона. Диметилтіофенъ

Исходя изъ 1,4-дикетоновъ, получаютъ слѣдовательно α-α'-діалкильныя производныя тіофена; β-алкильныя производныя могутъ быть получены другимъ путемъ. Выше мы видѣли, что тіофенъ получается изъ янтарной кислоты и сѣрнистаго фосфора:

$$\begin{array}{l} H_2C-COOH \\ | \\ H_2C-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC=C^{H} \\ |\qquad\quad >S. \\ HC=C_{H} \end{array}$$

Янтарная кислота Тіофенъ.

Аналогичнымъ путемъ изъ моно- или симметричной діалкилянтарной кислоты получается β- или β-β'-алкилтіофены:

$$\begin{array}{l} \begin{smallmatrix}CH_3\\ H\end{smallmatrix}>C-COOH \\ \qquad | \\ \begin{smallmatrix}H\\ CH_3\end{smallmatrix}>C-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3\cdot C=CH \\ \qquad |\qquad\quad >S. \\ CH_3\cdot C=CH \end{array}$$

Симметричная диметилянтарная кислота. β-β-'диметилтіофенъ

Извѣстная формула структуры этого соединенія можетъ служить основой при опредѣленіи мѣста группъ замѣщенія въ производныхъ тіофена.

Гомологи тіофена окисляются въ кислоты, при чемъ боковыя углеродныя цѣпи превращаются въ карбоксильныя группы, какъ это имѣетъ мѣсто у гомологовъ бензола. Обѣ монокарбоновыя кислоты, α- и β-тіофенокарбоновыя кислоты:

$$\text{(кольцо тіофена с } CO_2H \text{ у α-атома, S)} \quad \text{и} \quad \text{(кольцо тіофена с } CO_2H \text{ у β-атома, S)}$$

при совмѣстной кристаллизаціи изъ холодныхъ водныхъ растворовъ образуютъ смѣси, которыя никакимъ путемъ нельзя раздѣлить на составные компоненты. При окисленіи смѣси α-β-тіотоленовъ получается, повидимому, совершенно однородная кислота, которая, сообразно ея исходному матеріалу, можетъ быть разсматриваема только какъ смѣсь α-β-кислотъ.

Если тіофенъ испарять въ струѣ воздуха и насыщенный парами тіофена воздухъ пропускать въ дымящуюся сильно охлажденную азотную

кислоту, то получается, главнымъ ооразомъ, динитротіофенъ, а вмѣстѣ съ нимъ и мононитросоединеніе; послѣднее твердо, плавится при 44° и кипитъ при 224°; оно обладаетъ совершенно тѣмъ же запахомъ, что и нитробензолъ. При возстановленіи изъ него получается амидотіофенъ (тіофенинъ), который представляетъ собою очень неустойчивое соединеніе, быстро превращающееся въ лакообразную массу: напротивъ его солянокислая соль устойчива.

Тіофенинъ неспособенъ давать діазоніевыхъ соединеній, но съ хлористымъ бензолдіазоніемъ даетъ кристаллическій оранжевый азопигментъ.

V. Пиразолъ.

404. Производныя пиразола получаются дѣйствіемъ непредѣльныхъ эфировъ кислотъ на діазоуксусный эфиръ. Эфиръ ацетилендикарбоновой кислоты и діазоуксусный, напр., соединяются чрезвычайно бурно, почти со взрывомъ въ эфиръ пиразолтрикарбоновой кислоты:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O_2C\cdot C \\ \quad\quad\quad\ \ ||| \\ C_2H_5O_2C\cdot C \end{array} + \begin{array}{l} CH\cdot CO_2C_2H \\ \ \big\backslash \\ \ \ \ \ N \\ \ \big/ \\ N \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5O_2C\cdot C-C\cdot CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\ \ \, ||\quad\ || \\ C_2H_5O_2C\cdot C\quad N \\ \quad\quad\quad\quad\ \ \ \backslash\ / \\ \quad\quad\quad\quad\quad NH \end{array}$$

Самый пиразолъ получаютъ между прочимъ дѣйствіемъ гидразина $NH_2—NH_2$ на пропаргилацеталь (**148**):

$$\underset{\text{Пропаргилацеталь}}{CH{:}C\cdot CH(OC_2H_5)_2} + H_2N\cdot NH_2 = \underset{\text{Промежуточный продуктъ.}}{CH{:}C\cdot CH{:}N\cdot NH_2} + 2C_2H_5OH$$

Получаемый вѣроятно первоначальный продуктъ сейчасъ же перегруппировывается въ пиразолъ:

$$\begin{array}{l} C—CH \\ ||\quad\ || \\ CH\ \ N \\ \quad\ \ / \\ \ \ N \\ \ \ H_2 \end{array} \rightarrow \underset{\text{Пиразолъ}}{\begin{array}{l} CH—CH \\ ||\qquad || \\ CH\quad N \\ \ \ \backslash\ / \\ \quad NH \end{array}}.$$

Этимъ синтезомъ дается вышеприведенная структурная формула пиразола. По этой формулѣ пиразолъ приходится разсматривать, какъ пирролъ, въ которомъ одна группа CH замѣщена N. Пиразолъ представляетъ собою слабое основаніе, кристалличенъ, плавится при 70° и очень устойчивъ; его водные растворы даютъ нейтральную реакцію. Самъ пиразолъ не даетъ важныхъ производныхъ, но ихъ даетъ дигидропроизводное пиразола, пиразолинъ $C_3H_6N_2$. Производныя послѣдняго получаются конденсаціей эфировъ кислотъ (съ одной двойной связью) и діазоуксуснаго эфира:

$$C_2H_5O_2C \cdot CH = CH \cdot CO_2C_2H_5 + \overset{CH \cdot CO_2C_2H_5}{N \equiv N} = C_2H_5O_2C \cdot CH - CH \cdot CO_2C_2H_5, \; C_2H_5O_2C \cdot CH - N = N - (\text{ring}) .$$

Эфиръ фумаровой кислоты. — Эфиръ пиразолтрикарбоновой кислоты.

Пиразолинъ (I) получается при дѣйствіи гидразина на акролеинъ; дѣйствіемъ брома онъ превращается въ пиразолъ. Кетонное производное его представляетъ собою **пиразолонъ** (II):

$$\text{I} \quad \begin{matrix} CH - CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ N \quad\quad CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{matrix} \qquad\qquad \text{II} \quad \begin{matrix} CH - CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ N \quad\quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{matrix} .$$

Производныя послѣдняго получаются очень легко при дѣйствіи фенилгидразина на ацетоуксусный эфиръ:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C\,O & H_2\,N \\ | \quad\quad + & | \\ H_2C - CO \cdot OC_2H_5 & H\,N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot C = N \\ | \quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad N \cdot C_6H_5 . \\ | \quad\quad\quad \diagup \\ H_2C - CO \end{matrix}$$

Слѣдовательно, при этомъ получается **фенилметилпиразолонъ**. Аналогичная конденсація происходитъ при дѣйствіи метилфенилгидразина $C_6H_5 \cdot NH \cdot NHCH_3$ на ацетоуксусный эфиръ; при этомъ получаютъ **фенилдиметилпиразолонъ**:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C - N \cdot CH_3 \\ \| \quad\quad > N \cdot C_6H_5 . \\ HC - CO \end{matrix}$$

Это производное представляетъ собою открытый **Кнорромъ антипиринъ** $C_{11}H_{12}ON_2$, который вслѣдствіе своего жаропонижающаго дѣйствія находитъ широкое примѣненіе въ медицинѣ, какъ противолихорадочное средство. Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ листочкахъ, плавится при 113^0 и не перегоняется безъ разложенія. Онъ легко растворяется въ водѣ и спиртѣ: водные растворы окрашиваются хлорнымъ желѣзомъ въ красный и азотистой кислотой—въ голубоватозеленый цвѣтъ.

Салипиринъ, извѣстный въ медицинѣ подъ названіемъ Pyrazolynum phenyldimethylicum, представляетъ собой соединеніе антипирина съ салициловой кислотой.

Кромѣ описанныхъ кольцевыхъ системъ, существуетъ еще много другихъ, какъ шести-, такъ и пятичленныхъ; но на нихъ мы не можемъ здѣсь останавливаться.

Соединенie бензольныхъ ядеръ съ гетероциклическими ядрами.

Изъ соединенiй этого рода нужно разсмотрѣть только три: хинолинъ, изохинолинъ и индолъ. Обоимъ первымъ соединенiямъ родственны большое число алкалоидовъ; индолъ же важенъ потому, что онъ близокъ къ индиго.

I. Хинолинъ C_9H_7N.

405. Хинолинъ находится въ каменноугольной смолѣ и костяномъ маслѣ; но изъ обоихъ его трудно получить въ совершенно чистомъ видѣ. Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ сильнымъ лучепреломленiемъ и своеобразнымъ запахомъ; точка кипѣнiя 236°, уд. вѣсъ 1,1081 при 0°. Онъ обладаетъ характеромъ *четырехзамѣщеннаго основанiя*, и слѣдовательно не имѣетъ водорода у азота.

Съ кислотами хинолинъ даетъ кристаллическiя соли; двухромовокислая соль его $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$ трудно растворима въ водѣ.

Хинолинъ можетъ быть полученъ различными способами, которые даютъ представленie о его структурѣ. Впервые онъ былъ полученъ Кёнигсомъ при пропусканiи паровъ аллиланилина надъ раскаленной окисью свинца:

$$\text{Аллиланилинъ} + 2\,O = \text{Хинолинъ} + 2\,H_2O.$$

Аллиланилинъ — Хинолинъ.

Синтезъ Скраупа состоитъ въ томъ, что смѣсь анилина, глицерина и сѣрной кислоты нагрѣвается въ присутствiи нитробензола. Вслѣдствiе водоотнимающаго дѣйствiя сѣрной кислоты изъ глицерина получается акролеинъ, который соединяется съ анилиномъ въ акролеинъ-анилинъ: $C_6H_5N = CH—CH = CH_2$; окисляющее дѣйствie, которое при синтезѣ Кёнигса производится окисью свинца, достигается здѣсь при помощи нитробензола; вмѣсто нитробензола можно употреблять также мышьяковую кислоту.

Другой синтезъ, найденный Байеромъ и Древзеномъ, даетъ намъ ясное представленie о структурѣ хинолина; онъ состоитъ въ возстановленiи ортонитрокоричнаго альдегида; при этомъ сначала получается ортоамидосоединенie, водороды амидной группы котораго реагируютъ съ кислородомъ альдегидной группы:

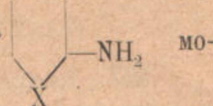
$$C_9H_9NO \text{ (о-амидокоричный альдегидъ)} - H_2O = C_9H_7N \text{ (Хинолинъ)}.$$

о-амидокоричный альдегидъ. Хинолинъ.

Этотъ синтезъ показываетъ, что хинолинъ представляетъ собою орто-производное бензола; слѣдовательно, остается только опредѣлить структуру кольца, содержащаго азотъ. При окисленіи получается двуосновная хинолиновая кислота $(HOOC)_2C_5H_3N$, которая при перегонкѣ съ известью даетъ пиридинъ. Поэтому несомнѣнно, что хинолинъ содержитъ одно бензольное и одно пиридиновое ядро, которыя имѣютъ два общихъ углеродныхъ атома. Слѣдовательно, хинолинъ представляетъ собою нафталинъ, въ которомъ группа α-CH замѣщена N.

Число изомерныхъ продуктовъ замѣщенія здѣсь, конечно, очень велико, такъ какъ связанные съ водородомъ углеродные атомы всѣ отличаются другъ отъ друга по своему положенію относительно атома азота. Вслѣдствіе этого возможны 7 однозамѣщенныхъ, а число двузамѣщенныхъ съ одинаковыми группами замѣщенія достигаетъ 21; еще больше количество тризамѣщенныхъ.

406. Мы разсмотримъ здѣсь три метода опредѣленія мѣста группъ: относительное опредѣленіе (**361**), окисленіе и синтезъ Скраупа. При окисленіи вообще исчезаетъ бензольное ядро, тогда какъ пиридиновое ядро остается. Такимъ образомъ въ окисленіи мы имѣемъ способъ для опредѣленія того, какія группы замѣщенія находятся въ бензольномъ и какія въ пиридиновомъ ядрахъ. Синтезъ же Скраупа является важнымъ вспомогательнымъ средствомъ, такъ какъ его можно производить не только съ самимъ анилиномъ, но и съ безчисленными производными анилина, такъ напр, съ анилинами, алкилированными въ ядрѣ, нитранилинами, амидофенолами и т. д. Во всѣхъ полученныхъ такимъ образомъ производныхъ хинолина группы замѣщенія должны находиться въ бензольномъ ядрѣ и при орто- и паразамѣщенныхъ анилинахъ положеніе группъ можно опредѣлить непосредственно, такъ какъ изъ



мо-

же тѣ получиться только [структурная формула: X, N] ; изъ [структурная формула: X, NH_2] только [структурная формула: X, N] ;

но изъ [структурная формула: X, NH_2] можетъ получиться какъ [структурная формула: X, N] , такъ и [структурная формула: X, N].

Слѣдовательно, если для синтеза примѣнялся метазамѣщенный анилинъ, то слѣдуетъ ожидать двухъ изомеровъ, а поэтому съ помощью синтеза Скраупа можно приготовить всѣ четыре производныхъ съ группами замѣщенія въ бензольномъ ядрѣ.

Для обозначенія производныхъ хинолина примѣняется предложенная Рихтеромъ схема:

[схема: N; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Многія производныя хинолина получены при помощи синтеза Скраупа и только небольшое число ихъ непосредственнымъ замѣщеніемъ; сульфокислоты получаются только послѣднимъ способомъ. Послѣднія при сплавленіи съ ѣдкимъ кали превращаются въ оксихинолины, нагрѣваніемъ съ ціанистымъ каліемъ—въ ціанистые хинолины, которые при обмыливаніи даютъ карбоновыя кислоты.

2-оксихинолинъ или карбостирилъ можетъ быть полученъ синтетически отщепленіемъ воды изъ о-амидокоричной кислоты:

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH \\ N\boxed{H_2O}\;COH \end{cases} - H_2O = \text{[структурная формула: OH, N]}$$

о-амидокоричная кислота. — 2-оксихинолинъ (карбостирилъ).

Онъ обладаетъ характеромъ фенола, растворяется, напр., въ ѣдкихъ щелочахъ и выдѣляется изъ этихъ растворовъ при помощи CO_2.

II. Изохинолинъ C_9H_7N.

407. Изохинолинъ содержится въ каменноугольной смолѣ и былъ выдѣленъ изъ нея Гугеверфомъ и Ванъ-Дорпомъ въ видѣ его трудно рас-

творимой сѣрнокислой соли. Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, похожую по запаху на хинолинъ, кипитъ при 237° и плавится, когда онъ полученъ въ твердомъ видѣ, при + 21°. Изъ синтеза Габріеля мы можемъ вывести его структуру. Исходнымъ матеріаломъ служитъ гомофталевая кислота:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2-COOH\ 1 \\ COOH\ \ \ 2 \end{matrix}\right.$$

, аммонійная соль которой переходитъ при нагрѣваніи въ гомофталимидъ:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_2COONH_4 \\ COONH_4 \end{matrix}\right. -2H_2O-NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO- \end{matrix}\right\rangle NH.$$

гомофталимидъ

При нагрѣваніи съ $POCl_3$ оба атома кислорода замѣщаются каждый двумя атомами хлора; но сейчасъ же происходитъ отщепленіе двухъ молекулъ HCl, такъ что получается дихлоризохинолинъ:

$$C_6H_4\begin{matrix} CH\,H \\ \diagup\ \ \diagdown \\ CCl\,|\,Cl \\ | \\ C-N \\ Cl\,|\,Cl\ \ H \end{matrix} - 2HCl = \text{(изохинолиновое ядро с Cl и Cl, N)}$$

дихлоризохинолинъ.

Послѣдній при помощи іодоводородной кислоты и фосфора возстановляется въ изохинолинъ, который такимъ образомъ отличается отъ обыкновеннаго хинолина тѣмъ, что азотъ пиридиноваго ядра связанъ не непосредственно съ бензольнымъ ядромъ.

III. Индолъ C_8H_7N.

408. О важности этого соединенія вслѣдствіе его родства съ индиго уже говорилось выше. Зависимость между обоими этими соединеніями видна изъ нижеприведеннаго ряда переходовъ, открытыхъ почти исключительно Байеромъ.

При обработкѣ индиго $C_{16}H_{10}O_2N_2$ азотной кислотой получается продуктъ окисленія, изатинъ $C_8H_5O_2N$, который можетъ быть полученъ синтетически слѣдующимъ путемъ: хлористый о-нитробензоилъ при обработкѣ его AgCN даетъ нитрилъ, обмыливаніемъ котораго получается соотвѣтствующая кислота:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} COCl\ 2 \\ NO_2\ \ 1 \end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO\cdot CN \\ NO_2 \end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO\cdot COOH \\ NO_2 \end{matrix}\right.$$

о-хлористый нитробензоилъ — о-нитробензоилмуравьиная кислота.

Получаемая возстановленіемъ послѣдней амидокислота путемъ интрамолекулярнаго отщепленія воды легко превращается въ изатинъ:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ CO\,CO\,|\,OH \end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ CO \end{matrix}\right\rangle C\cdot OH$$

о-амидобензоилмуравьиная кислота — изатинъ

При возстановленіи цинковой пылью и соляной кислотой изатинъ возстановляется въ діоксиндолъ $C_8H_7O_2N$, при чемъ происходитъ присоединеніе двухъ атомовъ водорода. Діоксиндолъ получается отщепленіемъ воды и непосредственно изъ неустойчивой о-амидоминдальной кислоты, чѣмъ дается его строеніе:

$$C_6H_4\begin{cases}NH|H\\CHOH—CO|OH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH(OH)\end{cases}CO.$$

о-амидоминдальная кислота — Діоксиндоль

Дальнѣйшимъ возстановленіемъ діоксиндола при помощи олова и соляной кислоты получаютъ оксиндолъ C_8H_7ON, который въ свою очередь можетъ быть также полученъ возстановленіемъ о-нитрофенилуксусной кислоты:

$$C_6H_4\begin{cases}NH|H\\CH_2\cdot CO|OH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases}CO.$$

о-амидофенилуксусная кислота. — Оксиндолъ.

Наконецъ оксиндолъ при перегонкѣ съ цинковой пылью даетъ индолъ C_8H_7N, которому вслѣдствіе этого приходится приписать формулу: $C_6H_4\begin{cases}NH\\CH\end{cases}CH$, которую можно изобразить также:

NH

Индолъ.

т. е. индолъ содержитъ одно бензольное ядро, соединенное съ ядромъ пиррола. Дѣйствительно, индолъ проявляетъ нѣкоторыя свойства пиррола. Онъ представляетъ собой очень слабое основаніе и окрашивается соляной кислотой въ красный цвѣтъ.

β-метилиндолъ или скатолъ содержится въ калѣ и обусловливаетъ его непріятный запахъ. Онъ получается при гніеніи бѣлковъ и сплавленіи ихъ съ ѣдкимъ кали; затѣмъ присутствіе его можетъ быть доказано въ продажномъ индійскомъ индиго.

Структура индиго устанавливается на основаніи образованія его изъ хлористаго изатина; послѣдній получается при дѣйствіи PCl_5 на изатинъ и при обработкѣ цинковой пылью и уксусной кислотой даетъ индиго:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C\,Cl + Cl\,C\langle{}^{N}_{CO}\rangle C_6H_4 = + H\,H \quad H\,H$$

хлористый изатинъ

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C{=}C\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4 .$$

индиго

Слѣдующіе синтезы показываютъ, что при образованіи индиго дѣйствительно происходитъ соединеніе двухъ остатковъ изатина при помощи углеродныхъ атомовъ. Именно, индиго можетъ быть также получено при обработкѣ сѣрной кислотой о-динитродифенилдіацетилена:

$$\underset{NO_2}{C_6H_4} - C \equiv C - C \equiv C \cdot \underset{O_2N}{C_6H_4}$$

и послѣдующемъ возстановленіи полученнаго соединенія. Но въ этомъ тѣлѣ углеродная связь, образующаяся при синтезѣ индиго изъ хлористаго изатина, уже имѣется на лицо.

409. Индиго уже встарину представляло очень цѣнную краску. Оно принадлежитъ къ числу прекраснѣйшихъ голубыхъ пигментовъ и при этомъ очень устойчиво по отношенію къ мытью, щелочамъ и кислотамъ и совершенно не выцвѣтаетъ. Его получаютъ изъ нѣкоторыхъ растеній, именно, *Indigofera tinctoria* и *I. leptostycha*, которыя разводятся въ большихъ количествахъ въ Индіи, Явѣ и т. д. Эти растенія содержатъ глюкозидъ, индиканъ, находящійся главнымъ образомъ въ листьяхъ. Индиканъ представляетъ собою кристаллическое вещество состава $C_{14}H_{17}O_6N + 3H_2O$. Вмѣстѣ съ этимъ глюкозидомъ въ листьяхъ находится также энзима, которую, какъ и другія энзимы—можно убить горячей водой. Слѣдовательно, если нужно получить индиканъ, то нужно примѣнять горячую воду. При извлеченіи холодной водой энзима расщепляетъ глюкозидъ на глюкозу и индоксилъ:

$C_6H_4\langle{}^{NH}_{COH}\rangle CH$, достаточно устойчивый въ слабо кигломъ растворѣ, но быстро окисляющійся кислородомъ воздуха въ индиго въ слабо щелочномъ растворѣ. Для полученія индиго листья названныхъ растеній обливаютъ въ бродильныхъ чанахъ тепловатой водой и оставляютъ ихъ стоять въ теченіе нѣсколькихъ часовъ. Затѣмъ полученный водный растворъ „взбивается“, т. е. сильно вымѣшивается при помощи колеса съ деревянными мѣшалками для того, чтобы кислородомъ воздуха окислить ин-

доксилъ въ индиго. Для ускоренія этого процесса жидкость дѣлаютъ слабо щелочной прибавленіемъ ѣдкой извести. Хлопья выдѣлившагося пигмента экстрагируютъ горячей водой, сушатъ и въ видѣ небольшихъ кубиковъ пускаютъ въ продажу.

Естественное индиго наряду съ индиготиномъ, который собственно говоря и представляетъ собой синюю краску (синее индиго), содержитъ еще красное, бурое индиго и клеeобразное вещество, индиговый клей. Эти вещества можно удалить при помощи воды, спирта и ѣдкихъ щелочей, при чемъ остается нерастворимый въ этихъ растворителяхъ чистый индиготинъ.

Высокая цѣна индиго обусловила многія попытки приготовить этотъ пигментъ дешевле синтетическимъ путемъ. При помощи слѣдующаго метода, примѣняемаго „Баденской анилиновой и содовой фабрикой“ искусственное индиго получается настолько дешевымъ, что можетъ конкурировать на рынкѣ съ естественнымъ. Къ этому нужно прибавить, что продуктъ синтеза представляетъ собой чистый индиготинъ, что представляетъ большія удобства для крашенія.

Антраниловая кислота (ортоамидобензойная) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$ и монохлоруксусная кислота соединяются прежде всего въ фенилглицинкарбоновую кислоту:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\,\boxed{H + Cl}\,H_2C\cdot CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\,H_2C\cdot CO_2H\cdot\\C\,O\,OH\end{matrix}\right.$$

о-фенилглицинкарбоновая кис.

Послѣдняя при сплавленіи съ NaOH превращается въ индоксилъ $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$, который въ щелочномъ растворѣ окисляется кислородомъ воздуха въ индиго. Этотъ синтезъ индиго сдѣлался возможнымъ потому, что найденъ былъ способъ получать сравнительно дешево антраниловую кислоту. Она получается изъ фталевой кислоты при помощи фталимида (**360**); фталевая же кислота получается при окисленіи нафталина.

Индиготинъ представляетъ собою темноголубой порошокъ, пріобрѣтающій при треніи мѣднокрасный оттѣнокъ. Въ разрѣженномъ пространствѣ онъ возгоняется безъ разложенія и поэтому является возможнымъ опредѣлить упругость его паровъ. Индиготинъ можно перекристаллизовать изъ нитробензола или анилина; онъ растворяется также въ кипящей уксусной кислотѣ. Въ большинствѣ другихъ растворителей онъ не растворимъ. Однако при крашеніи необходимо имѣть красящій пигментъ въ растворѣ, которымъ пропитывается окрашиваемая ткань. Съ этой цѣлью индиго можно превратить обработкой сѣрной кислотой въ растворимыя сульфокислоты. Окрашиваніе самимъ синимъ индиго ведется изстари и до

сихъ поръ при помощи „индиговаго затора“. Голубое индиго при возстановленіи присоединяетъ два атома водорода и превращается въ **бѣлое индиго** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, бѣлое кристаллическое вещество, которое растворяется въ щелочахъ, т. е. обладаетъ фенольнымъ характеромъ. Этотъ щелочной растворъ при доступѣ кислорода воздуха снова превращается въ голубое индиго по уравненію:

$$C_{16}H_{12}O_2N_2 + O_2 = C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2O_2 \quad (\mathbf{392}).$$

Если окрашиваемую ткань пропитать этимъ щелочнымъ растворомъ и вывѣсить на воздухѣ, то голубое индиго образуется непосредственно на волокнахъ ткани и крѣпко пристаетъ къ нимъ.

Возстановленіе голубого индиго въ бѣлое примѣняется тогда, когда нужно красить шерсть, бумагу или шелкъ, при чемъ для первыхъ двухъ удобнѣе производить при помощи солей гидросѣрнистой кислоты („Неорг. Хим.“ п. **82**).

Растворъ цинковой соли гидросѣрнистой кислоты разбавляется избыткомъ известковаго молока, при чемъ выпадаетъ гидратъ окиси цинка. Въ растворъ гидросѣрнистаго кальція вносятъ растертое съ водой индиго и нагрѣваютъ до 60°. Въ нѣсколько минутъ получается сильно концентрированный щелочной растворъ бѣлаго индиго, который разбавляютъ насколько нужно водой.

Алкалоиды.

410. Во многихъ растеніяхъ находятся своеобразныя вещества, обладающія основнымъ характеромъ и очень часто имѣющія чрезвычайно сложный составъ. Имъ даютъ общее названіе алкалоидовъ. Это обобщеніе ведетъ свое начало еще отъ тѣхъ временъ, когда такое же общее названіе растительныхъ кислотъ было дано найденнымъ въ растеніяхъ кислотамъ, составъ которыхъ былъ неизвѣстенъ.

Эти кислоты можно отнести къ различнымъ классамъ соединеній (алифатическія или ароматическія, одно- или многоосновныя кислоты); точно такъ же было доказано и для алкалоидовъ, что отдѣльные представители ихъ принадлежатъ къ различнымъ классамъ. Однако большинство изъ нихъ можно отнести къ **пиридину** (хинолину или изонилину) и только небольшое количество ихъ относится къ алифатическому ряду. Нѣкоторые изъ послѣднихъ были описаны раньше, напр., бетаинъ, мускаринъ, холинъ, кофеинъ и теоброминъ. Здѣсь мы разсмотримъ нѣсколько ближе только нѣкоторые изъ тѣхъ алкалоидовъ, которые являются производными пиридина.

Они являются собственно алкалоидами въ отличіе отъ другихъ, называемыхъ растительными основаніями.

Общія свойства.

411. Одинъ и тотъ же алкалоидъ рѣдко встрѣчается въ растеніяхъ различныхъ семействъ; многія семейства растеній совершенно не содержатъ алкалоидовъ. Почти всѣ алкалоиды находятся въ двусѣменодольныхъ растеніяхъ. Только нѣкоторые изъ алкалоидовъ жидки (конiинъ, никотинъ), большинство же тверды и кристалличны; многіе оптически дѣятельны и всегда вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво, только въ видѣ исключенія встрѣчаются правовращающіе. Всѣ алкалоиды даютъ щелочную реакцію и обладаютъ горькимъ вкусомъ; въ большинствѣ случаевъ они нерастворимы въ водѣ, болѣе или менѣе растворимы въ эфирѣ и легко растворимы въ спиртѣ. Въ щелочахъ они по большей части нерастворимы, но легко растворяются въ кислотахъ и даютъ хорошо кристаллизующіяся соли.

Удемансъ нашелъ, что удѣльное вращеніе водныхъ растворовъ солей алкалоидовъ съ различными сильными кислотами зависитъ только отъ алкалоида, кислотный же остатокъ не имѣетъ на него никакого вліянія. Напротивъ, удѣльное вращеніе растворовъ солей со слабыми кислотами зависитъ отъ кислоты. Объясняется это слѣдующимъ образомъ: соли сильныхъ кислотъ іонизируются почти нацѣло; въ ихъ растворахъ находится оптически активный катіонъ и только его концентраціей обусловливается величина вращенія. Напротивъ, значительная часть солей слабыхъ кислотъ остается не іонизированной; поэтому растворы этихъ кислотъ должны имѣть другую удѣльную способность вращенія, такъ какъ они содержатъ другое вращающее вещество.

Многіе алкалоиды даютъ своеобразныя реакціи окрашиванія, по которымъ ихъ можно распознавать. Очень многіе алкалоиды осаждаются изъ водныхъ (или кислотныхъ) растворовъ нѣкоторыми реагентами; такими общими алкалоидными реагентами являются между прочимъ таннинъ, фосфорномолибденовая кислота, растворъ іодной ртути въ іодистомъ каліи, $KJ \cdot HgJ_2$. Большинство алкалоидовъ—сильные яды.

Очень часто въ качествѣ противоядія можно примѣнять крѣпкій чай, такъ какъ онъ содержитъ таннинъ, который осаждаетъ алкалоидъ и тѣмъ самымъ дѣлаетъ его безвреднымъ.

Большинство алкалоидовъ представляютъ собою третичные амины и слѣдовательно даютъ продукты присоединенія съ іодистымъ метиломъ; нѣтъ ни одного алкалоида, который проявлялъ бы свойства первичнаго амина. Многіе алкалоиды содержатъ эфиры кислотъ или метоксильныя группы; первые отщепляются при обмыливаніи (нагрѣваніе съ основаніями или кислотами), послѣднія—при нагрѣваніи съ іодистымъ водородомъ, при чемъ получается іодистый метилъ. Гидроксильныя группы можно оп-

редѣлить обычнымъ путемъ (при помощи хлорангидридовъ кислотъ или ангидрида уксусной кислоты). При сухой перегонкѣ или нагрѣваніи съ цинковой пылью часто получаются замѣщенные пиридины.

Структура многихъ алкалоидовъ, вслѣдствіе ихъ крайне сложнаго состава, еще не могла быть выяснена, а вслѣдствіе этого пока не возможна ихъ раціональная классификація.

412. Полученіе алкалоидовъ изъ растеній производится по большей части слѣдующимъ образомъ: мелко нарѣзанныя части растеній помѣщаются въ воронкообразный сосудъ, нижнее отверстіе котораго затыкается кускомъ стеклянной ваты или корпіи; затѣмъ стружки обливаются подкисленной водой, которая медленно просачивается черезъ толстый слой экстрагируемаго вещества и стекаетъ по каплямъ черезъ нижнее отверстіе. Обыкновенно одновременно съ алкалоидами въ растворъ переходятъ пигменты, углеводы, неорганическія соли и т. д. Если алкалоидъ летучъ или трудно растворимъ, то кислую жидкость можно сдѣлать щелочной и въ первомъ случаѣ отогнать алкалоидъ съ водянымъ паромъ, а во второмъ—отдѣлить фильтрованіемъ. По большей части для дальнѣйшей очистки приходится примѣнять многократную перекристаллизацію самого алкалоида или какой-нибудь его соли.

Отдѣльные алкалоиды.

413. Конiинъ $C_8H_{17}N$. Синтезъ этого соединенія былъ уже описанъ (**398**). Коніинъ находится въ болиголовѣ (Conium maculatum). Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнія 167°, мало растворимую въ водѣ и очень ядовитую; коніинъ обладаетъ непріятнымъ одуряющимъ запахомъ и острымъ вкусомъ.

414. Никотинъ $C_{10}H_{14}N_2$ содержится въ листьяхъ и сѣменахъ табака связаннымъ съ яблочной и лимонной кислотами. Онъ представляетъ собой маслянистую безцвѣтную жидкость, вращающую пл. пол. влѣво, легко растворимъ въ водѣ и пахнетъ табакомъ. Запахъ свѣжеприготовленнаго препарата гораздо слабѣе чѣмъ у стараго. Точка кипѣнія 246,7°; очень ядовитъ, на воздухѣ бурѣетъ. Теперь никотину приписываютъ слѣдующую формулу:

```
              CH2—CH2
              |    |
     /\   ·CH—CH2 ,
    |  |       \  /
    |  |       NCH3
     \/
     N
```

т. е. полагаютъ, что онъ содержитъ одно гидрогенизированное ядро пиррола съ метильной группой у азота и одно β-замѣщенное ядро пиридина

Затѣмъ формула указываетъ на то, что никотинъ представляетъ собою двойное третичное основаніе и при окисленіи хамелеономъ даетъ никотиновую кислоту. Никотинъ удалось получить синтетически, при чемъ подтвердилась вышеприведенная формула. При синтезѣ получается также и правовращающій никотинъ, который не такъ ядовитъ, какъ естественный лѣвовращающій и вызываетъ другія физіологическія дѣйствія (**232**).

415. Атропинъ $C_{17}H_{23}O_3N$ содержится въ волчьихъ ягодахъ (Atropa belladona) и въ колючихъ плодахъ дурмана (Datura stramonium). Онъ представляетъ собой кристаллическое тѣло, плавится при 115,5° и очень ядовитъ. При впусканіи въ глазъ разведеннаго раствора атропина зрачокъ сильно расширяется, чѣмъ пользуются при лѣченіи глазъ; атропинъ оптически недѣятеленъ. При нагрѣваніи съ соляной кислотой или растворомъ ѣдкаго натра до 120° онъ присоединяетъ воду и расщепляется на тропинъ и троповую кислоту:

$$\underset{\text{атропинъ}}{C_{17}H_{23}O_3N} + H_2O = \underset{\text{тропинъ}}{C_8H_{15}ON} + \underset{\text{троповая кисл.}}{C_9H_{10}O_3}.$$

Подъ дѣйствіемъ соляной кислоты онъ образуется вновь изъ этихъ продуктовъ расщепленія. Значитъ, атропинъ нужно разсматривать какъ сложный эфиръ, какъ троповокислый тропинъ. Строеніе троповой кислоты извѣстно; она представляетъ собой α-фенил-β-оксипропіоновую кислоту

```
          CH2OH
         /
C6H5·CH
         \
          CO2H
```

; тропинъ имѣетъ слѣдующее строеніе:

```
       I      II
  H2C—CH———CH2
   |    |      |
   |  N·CH3  CHOH ,
   |    |      |
  H2C—CH———CH2
```

т. е. онъ состоитъ изъ семичленнаго кольца съ находящимся посрединѣ его „азотнымъ мостикомъ“.

Къ этой формулѣ, предложеной Виллыптеттеромъ, пришли, когда были найдены продукты разложенія тропина 1) метилсукцинимидъ I:

```
    CH2—CO                      CH2—CH2—CH2
I   |      >N·CH3   II   (пиридиновое кольцо с C2H5)   III  |         >CO ,
    CH2—CO                N     CH2—CH2—CH2
```

чѣмъ было доказано присутствіе пирролидиноваго ядра.

2) Тропидинъ, который получается нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали или разбавленной сѣрной кислотой съ отщепленіемъ H_2O:

$$C_8H_{15}ON - H_2O = C_8H_{13}N.$$
тропинъ тропидинъ

Этотъ тропидинъ можно перевести въ α-этилпиридинъ (II), что и доказываетъ, что въ тропинѣ находится одно пиридинное кольцо.

Экгонинъ (см. ниже), который представляетъ собою карбоксилированный тропинъ, переводится въ суберонъ (III), чѣмъ ясно доказывается присутствіе въ молекулѣ тропина семиугольнаго кольца углеродныхъ атомовъ. Что тропинъ представляетъ собою третичное основаніе и содержитъ одну гидроксильную группу, доказывается обычнымъ путемъ.

416. Семичленныя углеродныя кольца могутъ быть получены различнымъ путемъ. Наиболѣе извѣстнымъ соединеніемъ этого рода является вышеназванный суберонъ, который можетъ быть полученъ сухой перегонкой каліевой соли пробковой кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO \end{array} \!\!> Ca = CaCO_3 + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} \!\!> CO$$

Присоединеніемъ синильной кислоты къ суберону, обмыливаніемъ нитрила и возстановленіемъ полученной такимъ образомъ α-оксикислоты получается суберонкарбоновая кислота:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} \!\!> CH\cdot CO_2H.$$

Та же самая кислота получается и совершенно другимъ путемъ, а именно дѣйствіемъ діазоуксуснаго эфира на бензолъ. При этомъ получается сначала псевдофенилуксусный эфиръ:

$$C_6H_6 + N_2HC\cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_6 > CH\cdot CO_2C_2H_5 + N_2,$$

соотвѣтствующая которому кислота перегруппировывается въ изомерную изофенилуксусную кислоту. Послѣдняя содержитъ одно непредѣльное семичленное кольцо, такъ какъ при возстановленіи она переходитъ въ суберонкарбоновую кислоту.

Третій путь полученія семичленныхъ колецъ состоитъ въ слѣдующемъ: циклогексилметиламинъ (I) (и другіе первичные амины этого рода):

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!> CH\cdot CH_2NH_2 \rightarrow \overset{\text{II}}{(CH_2)_5 > CH\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot NO_2H}$$

аетъ устойчивое соединеніе (II), которое однако кипяченіемъ съ уксуснокислымъ растворомъ отщепляетъ азотъ и переходитъ въ спиртъ ближайшей высшей системы колецъ:

$$(CH_2)_5 > CH\cdot CH_2NH_2\cdot NO_2H \rightarrow (CH_2)_6 > CHOH.$$

Это доказывается тѣмъ, что этотъ спиртъ при своемъ окисленіи даетъ суберонъ.

Совершенно аналогичнымъ путемъ семичленныя кольца превращаются въ восьми членныя.

417. Кокаинъ $C_{17}H_{21}O_4N$. Въ листьяхъ кока (Erythroxylon coco) содержится нѣсколько различныхъ алкалоидовъ, между которыми наиболѣе извѣстенъ кокаинъ, такъ какъ онъ служитъ для вызыванія мѣстной временной анэстезіи. Онъ кристалличенъ, легко растворяется въ спиртѣ и плавится при 98°. При нагрѣваніи съ крѣпкими кислотами отщепляются одна бензоильная и одна метильная группы и получается экгонинъ $C_9H_{15}O_3N$; поэтому кокаину можно приписать формулу: $C_9H_{13}O_2N \begin{cases} OCH_3 \\ COC_6H_5 \end{cases}$.

Кокаинъ можетъ быть полученъ введеніемъ бензоильной и метильной группъ въ экгонинъ.

418. Морфинъ (Morphium) $C_{17}H_{19}O_3N$ представляетъ собою извѣстный издавна алкалоидъ. Онъ былъ полученъ въ 1806 году Сертюрнеромъ изъ опія. Опій представляетъ собою затвердѣвшій молочный сокъ изъ сѣменныхъ капсюль Papaver somniferum. Онъ представляетъ собою чрезвычайно сложную смѣсь, содержащую между прочимъ каучукъ, жиры, смолы, гумми, сахары, бѣлки, минеральныя соли, нѣкоторыя органическія кислоты и т. д. вмѣстѣ съ громаднымъ количествомъ алкалоидовъ. Изъ двадцати содержащихся въ опіѣ алкалоидовъ морфинъ занимаетъ по количеству первое мѣсто. Опій содержитъ въ среднемъ 10% этого алкалоида. Кодеинъ является монометиловымъ эфиромъ, а тебаинъ диметиловымъ эфиромъ морфина.

Морфинъ кристалличенъ, плавится при 230°, плохо растворимъ въ водѣ и обладаетъ болеутоляющими и наркотическими свойствами. На основаніи реакціи морфина можно сдѣлать выводъ, что изъ трехъ заключающихся въ немъ кислородныхъ атомовъ одинъ связанъ въ видѣ фенольнаго гидроксила (растворимость въ ѣдкихъ щелочахъ), второй въ видѣ спиртоваго гидроксила и третій представляетъ собой кислородъ эфира. При перегонкѣ надъ цинковой пылью получается фенантренъ $C_{14}H_{10}$, такъ что формула морфина можетъ быть представлена:

$$C_{17}H_{19}O_3N = C_3H_{16}N[C_{14}][O][OH][HOH].$$

При обработкѣ іодистымъ метиломъ въ щелочномъ растворѣ происходитъ метилированіе по гидроксилу фенола, а также присоединеніе CH_3J къ азоту. Слѣдовательно морфинъ третичное основаніе. Полученный продуктъ тождественъ съ іодметилатомъ кодеина. Если его нагрѣть съ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра, то выдѣляется HJ, причемъ образуется новое третичное основаніе съ тѣмъ же числомъ углеродныхъ атомовъ, называемое метилморфиметиномъ:

$$\underset{\text{іодметилатъ кодеина}}{C_3H_{15}\underset{J\ \ CH_3}{N}[C_{14}][O][OCH_3][HOH]} - HJ = \underset{\text{метилморфиметинъ}}{C_3H_{15}\underset{CH_3}{N}[C_{14}][O][OCH_3][HOH]}.$$

Послѣднее же соединеніе при нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ распадается на безазотистую и азотъ содержащую части. Первая представляетъ собою монометиловый эфиръ діоксифенантрена, который дальнѣйшимъ введеніемъ метильныхъ группъ можетъ быть переведенъ въ получаемый синтетически диметилморфоль (**395**), чѣмъ и устанавливается его структура. Азотсодержащая часть оказывается оксэтилдиметиламинъ $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot N(CO_3)_2$.

Комбинаціи этихъ и многихъ другихъ фактовъ привели къ слѣдующей структурной формулѣ морфина:

которую пока можно считать вѣрной и сообразно которой морфинъ долженъ быть частично гидрированнымъ діоксифенантреномъ съ эфирообразносвязаннымъ кислородомъ, соединеннымъ съ гидрированнымъ пиридиномъ, имѣющимъ метильную группу у N.

Наркотинъ $C_{22}H_{23}O_7N$ послѣ морфина представляетъ вторую главную составную часть опія (около 6%). Онъ кристалличенъ, плавится при 176° и не очень ядовитъ. Наркотинъ представляетъ собою только очень слабое (четырехзамѣщенное) основаніе, какъ какъ его соли легко гидролизируются. Наркотинъ содержитъ три оксиметильныхъ группы, и поэтому его можно изображать: $C_{19}H_{14}O_4N(OCH_3)_3$. Соединеніе $C_{19}H_{14}O_4N(OH)_3$ называется норъ-наркотиномъ. При гидролизѣ наркотинъ даетъ ангидридъ мекониновой кислоты $C_{10}H_{10}O_4$ и котарнинъ $C_{12}H_{13}O_3N$, который при дѣйствіи брома превращается въ дибромпиридинъ. Котарнинъ представляетъ собой производное изохинолина.

419. Хининъ $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Въ корѣ нѣкоторыхъ деревьевъ, относящихся къ родамъ Cinchona и Remya, находится большое число алкалоидовъ, изъ которыхъ выдѣлены 24. Вѣроятно въ корѣ содержится еще нѣсколько. Между ними хининъ по своему противолихорадочному дѣйствію занимаетъ первое мѣсто. Изъ прочихъ важнѣйшимъ является цинхонинъ $C_{19}H_{22}O_2N_2$, такъ какъ онъ похожъ по своему дѣйствію на хининъ, но слабѣе его. Кромѣ алкалоидовъ, кора этихъ растеній содержитъ раз-

личныя кислоты: хинная кислота, хиновиновая и т. д. и индифферентныя соединенія (хиновинъ, красная хина и т. д.)

Хининъ очень мало растворимъ въ водѣ, вращаетъ пл. пол. влѣво, зводномъ состояніи плавится при 177°, а съ тремя молекулами кристаллизаціонной воды при 57°.

Хининъ представляетъ собою сильное основаніе, въ которомъ оба атома азота связаны третичнымъ образомъ, и соединяется съ двумя эквивалентами кислоты. Хининовыя соли флуоресцируютъ въ разбавленныхъ растворахъ великолѣпнымъ синимъ цвѣтомъ и это явленіе можетъ служить для распознаванія хинина. Структура хинина выяснена главнымъ образомъ изслѣдованіями Конига и Скраупа. Первый предложилъ для него слѣдующую формулу:

```
                    CH
              H2C        CH·CH:CH2
                  CH2
                         II
                  CH2
              HOC        CH2
                    N
                |
       CH   C—CH2
          C
CH3O·C          CH
                 I
   HC           CH
          C
       CH    N
```

которая между прочимъ объясняетъ слѣдующія свойства хинина: сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали получается хинолинъ, р-метилхинолинъ (лепидинъ), р-метоксихинолинъ, которые получаются изъ части I формулы, и β-этилпиридинъ, который дается частью II молекулы. При окисленіи получается α-β-γ-пиридинтрикарборновая кислота, производимая тоже отъ I. Затѣмъ хининъ является двутретичнымъ основаніемъ, содержитъ одну гидроксильную, одну метоксильную группы и двойную углеродную связь, что доказывается его реакціями присоединенія.

420. Стрихнинъ $C_{21}H_{22}O_2N_2$. Въ сѣменахъ Nux vomica находится три алкалоида: стрихнинъ, бруцинъ и кураринъ, представляющіе собою сильные яды.

О структурѣ курарина извѣстно еще очень мало, хорошо изучено только его физіологическое дѣйствіе. Въ малыхъ дозахъ онъ производитъ полный параличъ двигательныхъ нервовъ.

Напротивъ, стрихнинъ и бруцинъ производятъ ведущія къ смерти страшныя судороги, т. е. сокращеніе мускульной ткани; поэтому кураринъмъ пользуются, какъ противоядіемъ двухъ другихъ ядовъ.

Стрихнинъ плавится при 265^0, кристалличенъ и почти нерастворимъ въ водѣ. Онъ представляетъ собою одноатомное третичное основанiе, только одинъ изъ его двухъ атомовъ азота обладаетъ основными свойствами. При сплавленiи съ ѣдкимъ кали стрихнинъ даетъ хинолинъ и индолъ; при перегонкѣ съ известью получается β-николинъ (**398**); при нагрѣванiи съ цинковой пылью получается между прочимъ карбазолъ (**389**).

Предметный указатель.

Вышли изъ печати новыя изданія „СОТРУД

Проф. А. Голлеманъ.—Неорганическ
Переводъ съ послѣд. нѣм. изд. съ пред.
проф. Л ПИСАРЖЕВСКАГО . . . . ц

Проф. А. Голлеманъ.—Руководство для пр
занятій по органиче

Проф. В. Завьяловъ.—Руководство для пр
занятій по физіол
ныхъ . . . . .

Главный складъ изданій „СОТРУДНИ
Кіевъ, Александровск. 27.
Отдѣленіе склада въ ПЕТЕРБУРГѢ—Невскій
» » въ МОСКВѢ—Кузнецкій мо
» » въ ОДЕССѢ—Ул. Гоголя 14

ц. 2 р. 25 к.